

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMPOSITES THERMOPLASTIQUES DU LLDPE OU LLDPE/PP ET SWITCH
GRASS – EFFET DU POLYBUTADIÈNE DIISOCYANATE ET DU PEROXYDE
DICUMYLE SUR LES PROPRIÉTÉS FINALES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
JAROSLAW GRZEGORZ, ZYSK

MARS 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Par la présente, je désire remercier mon directeur de recherche, le Dr Bohuslav V. Kokta, pour ses conseils, son encouragement et l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens aussi à remercier très sincèrement l'étudiant au doctorat Peter Jandura, de même que les étudiants à la maîtrise Éric Loranger, Fati Sirifo et Ege Dundar pour leur immense aide tout au long de ce projet.

Je remercie également les étudiants et le personnel du Centre de recherche en pâtes et papiers pour leur gentillesse.

Résumé

À l'heure de l'internet et de la télévision par satellite, les matériaux composites sont omniprésents dans la vie quotidienne. Le domaine de l'automobile, les meubles, les vêtements de randonnée sont quelques-unes des maintes applications sur lesquelles le vaste monde des polymères a mainmise. Le prix de plastiques a augmenté progressivement dans les dernières années et l'addition de fibres naturelles comme renfort de la matrice thermoplastique offre une possibilité de réduire le coût de matériaux et, en même temps, pour certaines applications, aussi d'améliorer leurs performances. Le faible coût de ces matériaux composites en fait un choix indéniable lorsque la possibilité de son utilisation apparaît.

Cependant, malgré la force qu'il amène à contribuer, le matériau possède un désavantage majeur: la diminution de son élongation. Ainsi, l'amélioration de la rigidité par l'utilisation d'agents de renforcement provoque une baisse de résistance à l'impact et à l'étirement. Un des principaux agents de renforcement utilisés est sans contredit la cellulose. Afin de compenser pour cette perte de capacité d'élongation, le polybutadiène diisocyanate, un agent élastomère, est introduit dans la matrice composite. Par ailleurs, pour amorcer le couplage entre les différentes fibres cellulosiques et la matrice de polyéthylène ou polyéthylène / polypropylène et améliorer l'adhésion du polybutadiène, le peroxyde de dicumyle est employé. Ce peroxyde organique joue son rôle de catalyseur à merveille en insérant ses radicaux libres lors du mélange du matériau composite. De plus, puisque la prédiction des relations structure-propriété est ardue, l'exploitation des modèles mathématiques prévisionnels est essentielle dans le bon déroulement de notre démarche aussi bien que pour les propriétés physiques que pour l'analyse économique.

Alors, dans un premier temps, on va déterminer le comportement du composite polyéthylène et switchgrass. Ce composite est la base de l'étude d'amélioration des propriétés mécaniques par l'ajout de peroxyde de dicumyle et polybutadiène diisocyanate. Deuxièmement, on va effectuer l'étude des propriétés mécaniques pour le composite LLDPE – SG –PD. Ensuite, on va étudier l'influence du peroxyde de dicumyle

sur le composite LLDPE – SG – PBNCO. Et, finalement, on va changer la matrice LLDPE sur la matrice de mélange LLDPE/PP et on va répéter les études.

Mots-clés

Composites thermoplastiques, panic érigé, polyéthylène, polypropylène, peroxyde de dicumyle, polybutadiène diisocyanate, résistance à la traction, résistance à l'impact, ténacité, module de Young.

Table des Matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots-clés.....	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	x
Liste des Équations	xii
Liste des Abréviations.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 – Théorie	3
2.1 Revue de littérature	3
2.2 Panic érigé (switchgrass) comme renfort.....	4
2.2.1 Introduction.....	4
2.2.2 Graminées vivaces	5
2.2.3 Panic érigé - source des fibres cellulosiques.....	5
2.2.4 Structure du panic érigé	6
2.2.5 Composition chimique	6
2.2.6 Cellulose de switchgrass	7
2.3 Matrice polymérique	8
2.3.1 Polyéthylène de basse densité (LLDPE).....	8
2.3.2 Polypropylène (PP)	9
2.4 Agent de couplage (Peroxyde de dicumyle)	10
2.4.1 Propriétés générales	10
2.4.2 Rôle du peroxyde de dicumyle dans le composite.....	11
2.5 Élastomère - Polybutadiène diisocyanate (PBNCO)	12
2.6 Réactions chimiques entre les composantes	13
2.6.1 Polyéthylène/Polypropylène - Cellulose.....	13

2.6.2	Polyéthylène - Peroxyde de dicumyle - Cellulose	13
2.6.3	Polyéthylène, Cellulose - Peroxyde de dicumyle et Polybutadiène diisocyanate.....	15
Chapitre 3 – Méthodologies Expérimentales		16
3.1	Matières premières.....	16
3.2	Mélange des polymères.....	17
3.3	Moulins à deux rouleaux.....	17
3.4	Moulage sur presse	17
3.5	Analyse des propriétés mécaniques	18
3.5.1	Essai de résistance à la traction.....	18
3.5.1.1	Contrainte de traction (σ_t).....	19
3.5.1.2	Allongement à la rupture ($L - l_0$).....	19
3.5.1.3	Module d'élasticité (Modulus, Module de Young).....	20
3.5.1.4	Énergie de traction (ténacité).....	21
3.5.2	Essai de résistance à l'impact	21
Chapitre 4 – Résultats		22
4.1	Composite du LLDPE renforcé de switchgrass sans additifs	22
4.1.1	Résultats de l'essai de traction.....	22
4.1.2	Résultats du test d'impact	24
4.1.3	Discussion des résultats	25
4.2	Composite du LLDPE renforcé de switchgrass avec PD.....	26
4.2.1	Résultats de l'essai de traction.....	26
4.2.2	Résultats du test d'impact	29
4.2.3	Discussion des résultats	30
4.3	Composite du LLDPE renforcé de switchgrass et élastomère PBNCO, avec et sans PD.....	30
4.3.1	Résultats de l'essai de traction.....	30
4.3.2	Résultats du test d'impact	34
4.3.3	Discussion des résultats	35
4.4	Composite (LLDPE/PP) renforcé de switchgrass sans additifs.....	36
4.4.1	Résultats de l'essai de traction.....	36

4.4.2	Résultats du test d'impact	39
4.4.3	Discussion des résultats	40
4.5	Composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass avec PD	41
4.5.1	Résultats de l'essai de traction.....	41
4.5.2	Résultats de l'essai d'impact.....	44
4.5.3	Discussion des résultats	45
4.6	Composite du LLDPE/PP renforcé de switchgrass et élastomère	46
4.6.1	Résultats des essais de traction	46
4.6.2	Résultats des essais d'impact	50
4.6.3	Discussion des résultats	52
4.7	Design expérimental	53
4.7.1	Modèle statistique	53
4.7.2	Validité du modèle statistique.....	54
4.7.3	Variables du modèle	54
4.7.4	Plage d'étude.....	55
4.7.5	Modèle de prédiction des propriétés	55
4.7.5.1	Résultats du modèle	55
4.7.5.2	Graphiques des propriétés mécaniques	57
4.7.5.3	Discussion des résultats	61
4.8	Analyse des coûts des produits finis	63
4.8.1	Coûts individuels des matériaux	63
4.8.2	Coûts des composites.....	64
4.8.3	Le modèle économique	64
4.8.4	Comparaison avec d'autres composites	66
Chapitre 5 – Conclusions		68
Bibliographie.....		70

Liste des Figures

Figure 2.1	Structure chimique de la cellulose.....	7
Figure 2.2	Structure chimique du peroxyde de dicumyle (PD)	10
Figure 2.3	Structure chimique du polybutadiène non-saturé (PB)	12
Figure 2.4	Structure du polybutadiène diisocyanate.....	12
Figure 3.1	Courbes de traction pour les différents plastiques [25].....	19
Figure 4.1	Module de Young et ténacité en fonction du pourcentage en poids de SG.	23
Figure 4.2	Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de SG	23
Figure 4.3	Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de SG	24
Figure 4.4	Énergie de rupture à l'impact en fonction du pourcentage en poids de switchgrass.....	25
Figure 4.5	Module de Young en fonction du pourcentage en poids de PD	27
Figure 4.6	Ténacité en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle.....	27
Figure 4.7	Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle	28
Figure 4.8	Limite d'élasticité et contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle.....	28
Figure 4.9	Énergie de rupture à l'impact en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle	29
Figure 4.10	Module de Young en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle	31
Figure 4.11	Ténacité en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle	32
Figure 4.12	Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle.....	32
Figure 4.14	Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle	33
Figure 4.16	Module de Young en fonction du pourcentage en poids de switchgrass	36
Figure 4.17	Ténacité en fonction du pourcentage en poids de switchgrass.....	37
Figure 4.18	Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de	

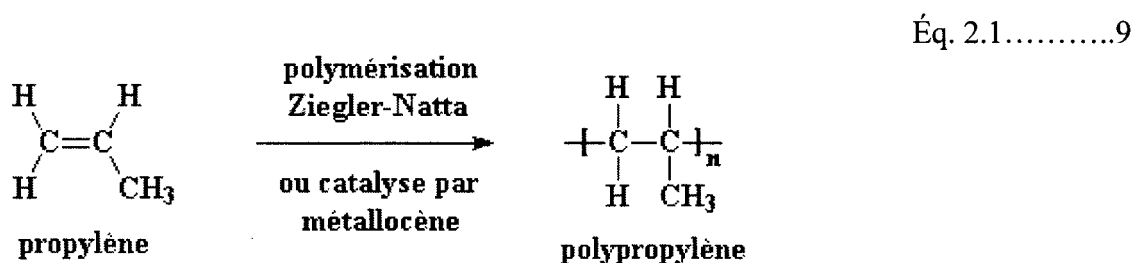
	switchgrass.....	37
Figure 4.19	Limite d'élasticité en fonction du pourcentage en poids de switchgrass ...	38
Figure 4.20	Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de switchgrass	39
Figure 4.22	Module de Young en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle.....	41
Figure 4.23	Ténacité en fonction du pourcentage en poids de PD	42
Figure 4.24	Graphe de l'allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de PD	42
Figure 4.25	Graphe de la limite élastique en fonction du pourcentage en poids de PD	43
Figure 4.26	Graphe de la contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de PD	44
Figure 4.27	Énergie d'impact en fonction du pourcentage en poids de PD	45
Figure 4.28	Module de Young en fonction du pourcentage en poids de PBNCO.....	47
Figure 4.29	Ténacité en fonction du pourcentage en poids de PBNCO	47
Figure 4.30	Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de PBNCO	48
Figure 4.31	Limite élastique en fonction du pourcentage en poids de PBNCO	49
Figure 4.32	Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de PBNCO.....	50
Figure 4.33	Énergie d'impact en fonction du pourcentage en poids de PBNCO	51
Figure 4.34	Module de Young en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG	58
Figure 4.35	Ténacité en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG	58
Figure 4.36	Allongement à la rupture en fonction du %PD et %PBNCO pour 30%SG	59
Figure 4.37	Limite d'élasticité en fonction du %PD et %PBNCO pour 30%SG	59
Figure 4.38	Contrainte ultime en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG	60
Figure 4.39	Énergie d'impact en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG.....	60
Figure 4.40	Modèle économique des composites en fonction de leur composition	65
Figure 4.41	Comparaison des prix des composites.....	66

Liste des Tableaux

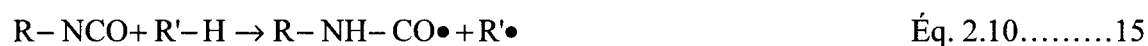
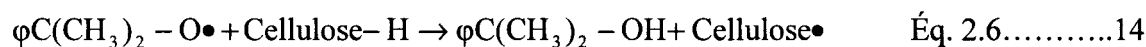
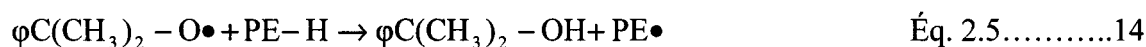
Tableau 2.1	Composition chimique du panic érigé [19]:.....	6
Tableau 2.2	Propriétés du LLDPE de NOVAPOL	9
Tableau 2.3	Propriétés du polypropylène	10
Tableau 2.4	Propriétés du polybutadiène diisocyanate (Krasol N-22)	13
Tableau 4.1	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG	22
Tableau 4.2	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG	22
Tableau 4.3	Énergie d'impact pour le composite LLDPE/SG.....	24
Tableau 4.4	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG avec PD	26
Tableau 4.5	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG avec PD	28
Tableau 4.6	Énergie d'impact pour le composite LLDPE/SG avec peroxyde de dicumyle.....	29
Tableau 4.7a	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG et PBNCO.....	30
Tableau 4.7b	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG/PBNCO avec PD	31
Tableau 4.8a	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG et PBNCO	33
Tableau 4.8b	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG/PBNCO avec PD	33
Tableau 4.9a	Énergie de rupture à l'impact pour le composite LLDPE/SG et PBNCO	34
Tableau 4.9b	Énergie d'impact pour le composite LLDPE/SG/PBNCO et PD	34
Tableau 4.10	Module de Young, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + SG	36
Tableau 4.11	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite 80% PE / 20% PP / SG	38
Tableau 4.12	Énergie d'impact pour le composite (PE/PP) + SG	39
Tableau 4.13	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite	

	(LLDPE/PP) + 30 %SG +PD	41
Tableau 4.14	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite matrice + 30% SG + PD	43
Tableau 4.15	Énergie d'impact pour le composite matrice + 30% SG + PD	44
Tableau 4.16a	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + 30 %SG + PBNCO.....	46
Tableau 4.16b	Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + 30 %SG + 0.02% PD + PBNCO.....	46
Tableau 4.17a	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite matrice + 30% SG + PBNCO	48
Tableau 4.17b	Limite élastique et contrainte ultime pour le composite matrice + 30% SG +0.02% PD + PBNCO	49
Tableau 4.18a	Énergie d'impact pour le composite matrice + 30% SG + PBNCO	50
Tableau 4.18b	Énergie d'impact pour le composite matrice + 30% SG + 0.02% PD + PBNCO	51
Tableau 4.19	Résultats de la régression multiple.....	56
Tableau 4.20	Coûts unitaires des produits	63
Tableau 4.21	Coûts totaux des composites.....	64
Tableau 4.22	Caractéristiques du modèle économique (\$ US / tonne).....	65
Tableau 4.23	Comparaison entre différents composites	66

Liste des Équations



Ziegler



$$F = k \cdot d$$

Éq. 3.1.....19

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0}$$

Éq. 3.2.....19

$$\Delta l = L - l_0$$

Éq. 3.3.....19

$$\varepsilon = \frac{L - l_0}{l_0}$$

Éq. 3.4.....20

$$\sigma_t = \frac{k \cdot l_0}{A_0} \varepsilon$$

Éq. 3.5.....20

$E = \frac{\sigma_t}{\varepsilon}$	Éq. 3.6.....20
$Y = B_0 + B_A X_A + B_B X_B + B_C X_C$	Éq. 4.1.....54
$v = n - 2$	Éq. 4.2.....54
$Y = B_0 + B_A X_A + B_B X_B + B_C X_C$	Éq. 4.3.....64

Liste des Abréviations

SG	Panic érigé (switchgrass)
LLDPE	Polyéthylène linéaire de basse densité
PP	Polypropylène
LLDPE/PP	Copolymère donné par le 80% polyéthylène et le 20% polypropylène mélangés ensemble
PD	Peroxyde de dicumyle
PB	Polybutadiène non-saturé
PBNCO	Polybutadiène diisocyanate
HDPE	Polyéthylène de haute densité
EVA	Acétate de vinyléthylène
CPE	Polyéthylène chloré
TPO	Élastomère thermoplastique éthylène/propylène
REAP	Resource Efficient Agricultural Production
[ha/année]	Hectare par année
[m]	Mètre
[mm]	Millimètre
[%]	Pour cent
[min]	Minutes
[MPa]	Méga Pascal
[J/mm ²]	Joules par millimètre carré
[N/mm]	Newton par millimètre
[°C]	Degrés de Celsius
ϕ	Radical phényle
E	Module d'élasticité, modulus ou module de Young
σ_t	Contrainte de traction
ϵ	Allongement à la rupture
k	Constante d'étirement, N/mm
R ²	Coefficient de régression
p	Coefficient d'erreur d'estimation

Chapitre 1 - Introduction

Les matériaux composites à base de fibres cellulosiques (fibres du bois, fibres d'origine agricole) et les thermoplastiques tels que le polyéthylène ou le polypropylène sont devenus très intéressants dans le domaine des matériaux de structure. [1]

Il y a des avantages économiques et environnementaux à produire ces matériaux composites formés de polymères naturels et de leurs fibres. L'utilisation de fibres de cellulose dans les composites thermoplastiques attire d'ailleurs une attention significative depuis maintenant un bon moment. Par exemple, nous savons que les propriétés physiques des alliages et mélanges de polymères peuvent être altérées afin d'être appliquées dans différents domaines. Donc, en mélangeant certains ingrédients, il est possible d'obtenir un plastique possédant les propriétés désirées pour augmenter son efficacité.

On pourrait définir un mélange de polymères comme étant l'interaction de plusieurs espèces macromoléculaires pouvant être miscibles ou immiscibles l'une dans l'autre. Notons que, dans le cas de la majorité des mélanges polymériques, les espèces demeurent immiscibles. Un alliage de polymères, toutefois, est un mélange immiscible dont la morphologie et l'interface entre les macromolécules sont modifiées. Le processus par lequel l'interface, la morphologie ou les deux sont transformées à l'aide d'additifs chimiques se nomme la compatibilisation [2].

La structure résultant de ce mélange est généralement très complexe et dépend de la compatibilité en plus des interactions entre les composantes. Ainsi, la prédiction des propriétés et des relations structure-propriété est relativement ardue, la raison pour laquelle on se doit de créer des modèles prévisionnels pour prédire le comportement de ces mélanges.

Dans plusieurs applications, on rejette les polymères à cause de leur faible rigidité. Afin d'augmenter la force du polymère de base, on a donc eu besoin d'ajouter à la matrice

polymérique des agents de renforcement comme le carbonate de calcium, la fibre de verre ou celles utilisées dans cette présente étude, les fibres de cellulose.

En effet, en raison des coûts diminués qu'elle procure et du fait qu'elle se retrouve en grande quantité, la cellulose pourra être l'agent de remplissage principal que l'on utilise [3]. Malgré l'important gain en rigidité qu'elle apporte au matériau, elle possède le désavantage de diminuer les propriétés d'impact et d'élongation de celui-ci. Le problème que l'on rencontre avec les matériaux composites renforcés de fibres de cellulose en est un d'adhésion à l'interface cellulose-matrice. La conséquence principale de cette mauvaise adhésion se révèle être une diminution marquée de la ténacité et de l'allongement à la rupture [4]. En raison de l'incompatibilité inhérente entre les fibres de cellulose qui sont hydrophiles et la matrice polymérique qui, quant à elle, est typiquement hydrophobe, l'incorporation de modificateurs de surface ou d'agents couplants est généralement requise entre les deux composantes. Avant d'examiner l'influence d'agents tels le polybutadiène diisocyanate (PBNCO) et le peroxyde de dicumyle (PD), nous devrons d'abord connaître le comportement des mélanges polypropylène/polyéthylène.

Donc, les objectifs de ce travail sont les suivants :

- Étudier l'effet du polybutadiène diisocyanate et du peroxyde de dicumyle sur les propriétés mécaniques des différents mélanges
- Élaborer des modèles prévisionnels afin de prédire les propriétés mécaniques des mélanges
- Synthétiser et faire la corrélation des résultats avec ceux de E. Loranger [5], E. Dundar [6] et S. Bucovarova [7]

Le projet présenté comprendra donc les aspects suivants : l'étude du comportement des composites LLDPE ou (LLDPE 80 % - PP 20%) avec un ajout variable de cellulose (SG) de 10% à 40%; l'étude du comportement des propriétés mécaniques de la matrice à 30% de SG avec l'ajout d'un agent de couplage tel que le PD et d'un élastomère tel le PBNCO; finalement, l'examen des propriétés pour le composite LLDPE / PP – SG – PD avec variation de PBNCO.

Chapitre 2 – Théorie

2.1 Revue de littérature

L'utilisation de fibres de cellulose dans les composites thermoplastiques attire d'ailleurs une attention significative depuis les années 80. Alors, beaucoup de chercheurs ont essayé d'utiliser des fibres cellulosiques pour améliorer les performances des composites thermoplastiques et, en même temps, de réduire le coût de ces matériaux.

Dalvag et Stromval [8], ont étudié les effets d'additifs sur les propriétés des composites basés sur le polypropylène (PP) et le polyéthylène de haute densité (HDPE) renforcés à l'aide de la farine de bois et de la cellulose. Ils ont étudié les élastomères suivants : acétate de vinyléthylène (EVA), polyéthylène chloré (CPE), élastomère thermoplastique éthylène/propylène (TPO), polyéthylène modifié (Surlyn) et élastomère liquide (NBR). Les additifs augmentent la résistance au choc dans la plupart des échantillons. Ils trouvent des résultats plus concluants avec la farine de cellulose qu'avec la farine de bois.

Bataille et Sapiha [9], ont étudié la réticulation du polyéthylène linéaire et de basse densité en présence de cellulose et de modificateur d'interface, le peroxyde de benzoyle. Ils ont montré que des quantités aussi faibles que 0,025 % de peroxyde de benzoyle augmentaient dramatiquement la limite d'élasticité. De plus, la limite d'élasticité semble atteindre un certain plateau en haut duquel la concentration de peroxyde ne semble plus affecter la limite d'élasticité.

Sapiha, Allard et Zang [10], ont discuté les mécanismes de liaisons du polyéthylène et la cellulose provoquées par le peroxyde de dicumyle. Ils ont prouvé qu'il y a un greffage direct du polyéthylène sur la cellulose. De plus, ils ont démontré qu'il existe une concentration critique du peroxyde de dicumyle où la cellulose (SG) n'est plus accessible.

Maldas et Kokta [11], ont montré que le peroxyde de dicumyle était très efficace en ce qui concerne les propriétés mécaniques comparativement au peroxyde de benzoyle. Ils ont étudié l'efficacité de deux peroxydes organiques en présence d'anhydride maléique en évaluant les propriétés mécaniques de différents composites formés de polystyrène, polyéthylène et de fibres cellulosiques.

Wu et al. [12], ont étudié les effets de pré-traitement avec acide silane des fibres cellulosiques sur les propriétés mécaniques des composites basés sur le polypropylène (PP) et la cellulose. Ils ont observé l'augmentation des propriétés de traction de ces composites.

Silva de Araujo, M. [13], a étudié la modification de la ténacité des composites de polymères thermoplastiques de cellulose et des polybutadiènes de faible masse moléculaire. La principale différence entre les polybutadiènes a été les groupements réactifs terminaux, tels que l'hydroxyle (α), l'isocyanate (β) et un polybutadiène sans groupements réactifs. Elle a conclu que les polybutadiènes du groupe α se localisent à l'interface fibre/matrice. De plus, ces PBs sont capables d'assouplir cette interface et d'induire une plastification des fibrilles dans la craquelure. Ainsi, ces résultats amènent à conclure que les polybutadiènes du groupe β se comportent comme agents de couplage.

2.2 Panic érigé (switchgrass) comme renfort

2.2.1 Introduction

Malgré des régimes de régénération et d'amélioration de l'efficacité de la production du bois, on prévoit que la demande future des fibres du bois va excéder les réserves mondiales. De plus, une réduction de la superficie des coupes permis et un fort support public pour des solutions protégeant l'environnement ont provoqué le développement des sources des fibres de plantes annuelles [14]. Par exemple, en Inde, l'industrie papetière observe une tendance croissante de l'utilisation des plantes annuelles. Celles-ci représentent approximativement 39 % de la production totale. Présentement, la bagasse, le bambou et la paille constituent les matières premières dominantes parmi les plantes

annuelles. De plus, le kenaf représente une source potentielle de fibres en Asie du Sud et du Sud- Est [15].

En Amérique du Nord, on utilise les fibres agricoles, telles la paille de céréale, le chanvre, le kenaf, le lin et, récemment, les graminées vivaces comme le panic érigé.

2.2.2 Graminées vivaces

Les graminées vivaces n'ont pas besoin d'être ensemencées chaque année. Elles sont catégorisées en deux groupes basés sur leur système photosynthétique, les graminées de la saison froide et chaude. Le panic érigé (*Panicum virgatum*) est une plante de la saison chaude. Il utilise un sentier métabolique de type C_4 pour le transport du dioxyde de carbone dans le procédé de la photosynthèse. Dans des conditions optimales, les herbes C_4 sont approximativement 40% plus efficaces à convertir le rayonnement solaire en biomasse que les herbes C_3 et consomment environ la moitié d'eau par tonne de biomasse produite. La consommation d'eau réduite des herbes C_4 est une caractéristique importante pour abaisser le niveau de silice dans les herbes, car celle-ci est en grande partie transportée par l'eau [16].

2.2.3 Panic érigé - source des fibres cellulosiques

Le panic érigé donne un bon rendement sur les terres peu fertiles, ce qui constitue un avantage par rapport aux autres cultures de biomasse, car une grande partie de la terre disponible pour la production de biomasse au Canada Central sont des terres de qualité inférieure [17].

Présentement, le panic érigé est à l'étude pour la production des fibres au Canada par un consortium comprenant Resource Efficient Agricultural Production (REAP), Domtar, Noranda et Ressources naturelles Canada. Le panic érigé a été identifié comme un produit de remplacement pour les fibres de bois feuillus.

Les attributs du panic érigé pour la production des fibres sont les suivants:

- ❑ Rendements stables et productifs : 8-12 tons / hectares par année (t/ha/année).
- ❑ Tolérance à la sécheresse et bonne adaptation aux sols peu fertiles
- ❑ Teneur en cellulose plus élevée et une teneur en cendres inférieures que les pailles de céréale.

- N'a pas besoin de concurrencer pour la terre de haute qualité et permet d'accéder la région agricole pour la production des fibres autrement non accessible pour la plantation d'arbres [16].

2.2.4 Structure du panic érigé

Le panic érigé pousse principalement pendant la partie chaude de l'été. C'est une plante de 1 à 2 mètres (m) de hauteur. Elle est composée de tige, de lame de feuille et de tête de graine. La tige contient de 5 à 7 noeuds durs et denses. La distance entre les noeuds varie de 15 à 20 centimètres (cm) et dépend des conditions climatiques et du type de terre. Les feuilles sont plates et leur taille est de 0,5 à 1 cm de largeur et jusqu'à 70 cm de longueur [18]

2.2.5 Composition chimique

Le switchgrass a un bas contenu en cendres. Le contenu de lignine et des extractibles est également bas (tableau 2.1).

Tableau 2.1 Composition chimique du panic érigé [19]:

PARAMÈTRE	CONTENU (%)
cendres	1,5
extractibles	1,6
lignine	21,8
holocellulose	75,1
alpha-cellulose	43,4
hémicelluloses	35,9
pentosanes	33,6

2.2.6 Cellulose de switchgrass

Tout d'abord, le switchgrass est reconnu comme étant une importante source de cellulose. L'utilisation de la cellulose comme élément renforçant dans un matériau composite semble justifiable et avantageux. En effet, la cellulose présente un intérêt certain puisque c'est un polymère naturel qui possède un prix très abordable, une faible densité et un faible degré d'usure durant le procédé. Le fort module d'élasticité de la cellulose est la raison principale de son utilisation, c'est-à-dire pour augmenter la force, la rigidité du matériau composite. Cependant, cette propriété ne peut être exploitée que si la cellulose est bien adhérente sur la surface que l'on destine à renforcer. En effet, lorsque le contact n'est pas intime entre le polymère et la cellulose, le stress ne peut être transféré adéquatement à travers l'interface. Pour cette raison, on doit considérer l'utilisation d'agents couplants, c'est-à-dire pour modifier la surface matrice-agent de remplissage afin de favoriser l'adhésion entre le polymère et la cellulose. La structure chimique de la cellulose est présentée à la figure 2.1 [21].

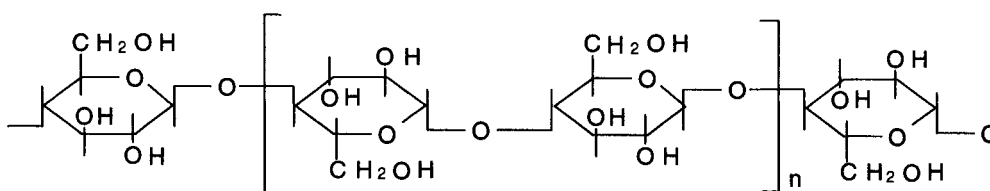


Figure 2.1 Structure chimique de la cellulose

Les groupements alcools primaires et secondaires de la cellulose réagissent de la même façon que les substances chimiques simples de constitution similaire. C'est-à-dire qu'ils peuvent être oxydés, estérifiés puis convertis en éther.

On estime que dans la fibre de panic érigé, 50 à 60 % de la cellulose est cristalline, le reste étant à l'état amorphe. Il est de plus reconnu que la force de la cellulose est associée à son caractère cristallin et sa réactivité, quant à elle, est reliée à son caractère amorphe [20]. Ainsi, les parties amorphes étant plus accessibles, elles sont facilement gonflées et déformées par l'introduction de molécules, de solvants ou de réactifs. Les zones

cristallines, qui sont plus serrées, demeurent plus stables et résistent mieux à la pénétration des solvants et des réactifs.

Habituellement, on emploie l'expression « cellulose I » pour désigner le polymère naturel tel qu'il se trouve dans la plante (coton, bois, panic erigé) et l'expression « cellulose II » pour identifier toute cellulose dont la structure physique a été modifiée[21].

2.3 Matrice polymérique

Comme la matrice polymérique, on a utilisé le polyéthylène de basse densité ainsi que le copolymère donné par le polyéthylène et le polypropylène, car les deux sont assez facilement greffés par le peroxyde organique [3,10]. On a choisi le mélange de LLDPE et PP parce que ces sont les polymères qu'on voit le plus souvent dans la vie de tous les jours et alors ils peuvent être facilement recyclés et récupérés.

2.3.1 Polyéthylène de basse densité (LLDPE)

Le polyéthylène est probablement le polymère que vous voyez le plus souvent dans la vie de tous les jours. Le polyéthylène est le plastique le plus populaire au monde. C'est le polymère dont sont faits les sacs des supermarchés, les bouteilles de shampoing, les jouets d'enfants et même les gilets pare-balle. Ce matériau qui a des usages aussi variés a une structure très simple, la plus simple de tous les polymères commerciaux. Une molécule de polyéthylène n'est rien de plus qu'une longue chaîne d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone. Alors, la structure de base du polyéthylène (PE) est la chaîne $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$ [22]. Les chaînes polymériques de PE ne contiennent pas de ramifications, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas de embranchements. Dans le polyéthylène commercial, l'unité d'éthylène peut être répétée entre 400 et 50 000 fois donc la valeur de cette fréquence (**n**) peut prendre une valeur entre ces deux chiffres. Deux phases d'arrangement de chaîne peuvent être identifiées avec le polyéthylène : la phase amorphe et la phase cristalline. D'une part, la phase amorphe est celle qui est la plus souple et qui est responsable de la flexibilité ou de

la résistance au choc du matériau. D'autre part, la phase cristalline est celle dont la rigidité est plus élevée et qui influence directement la température de fusion du PE. Les propriétés de LLDPE se trouvent dans le tableau 2.2.

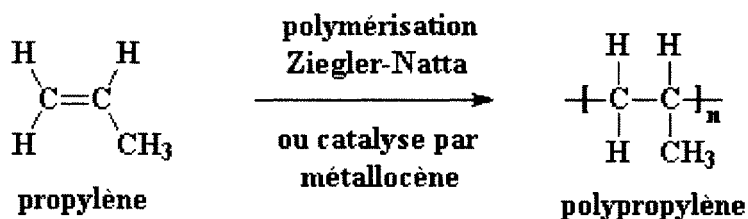
Tableau 2.2 Propriétés du LLDPE de NOVAPOL

PROPRIÉTÉS TYPIQUES (LLDPE)	MÉTHODE ASTM	LF 6100
Indice de fluidité, 230/2.16, g / 10 min	D 1238	2.0
Densité à 23°C, g / cm ³	D 792	0.918
Limite d'élasticité, MPa	D 882	10
Allongement à la limite d'élasticité, %	D 882	690
Prix, \$ US / lb	--	0.42-0.46
Prix, \$ US / tonne métrique	--	925 – 1015

2.3.2 Polypropylène (PP)

Le polypropylène est l'un des polymères les plus polyvalents. Il sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre. Comme thermoplastique, il sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle. C'est possible parce qu'il ne fond pas en-dessous de 160°C. Le polyéthylène plastique plus commun, fond à 100 - 140°C, ce qui veut dire que les plats en polyéthylène risquent de fondre au lave-vaisselle. Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour faire des revêtements de sol intérieur et extérieur, du type de ceux que l'on trouve autour des piscines et des golfs miniatures.

La structure chimique de polypropylène est similaire au polyéthylène. Seulement sur un carbone sur deux de la chaîne principale il y a un groupe méthyle attaché [22] (Eq.2.1 Ziegler).



Eq.2.1

Le polypropylène utilisé dans cette étude provenait de la compagnie MONTELL Polyoléfines. Le numéro d'identification ou de série qui lui est attribué est le LF – 6100. Les propriétés typiques de polypropylène (PP) se trouvent dans le tableau 2.3

Tableau 2.3 Propriétés du polypropylène

PROPRIÉTÉS TYPIQUES (PP)	MÉTHODE ASTM	LF 6100
Indice de fluidité, 230/2.16, g / 10 min	D 1238	4.3
Densité à 23°C, g / cm ³	D 792B	0.9
Limite d'élasticité, MPa	D 638	35
Allongement à la limite d'élasticité, %	D 638	11
Prix, \$ US / lb	--	0.43-0.46
Prix, \$ US / tonne métrique	--	950 – 1015

2.4 Agent de couplage (Peroxyde de dicumyle)

2.4.1 Propriétés générales

Tout d'abord, il importe de mentionner que les peroxydes organiques sont des substances très sensibles à la chaleur. Ils se décomposent, lorsque chauffés, par bris de la liaison oxygène – oxygène (Fig. 2.2) pour former deux radicaux libres qui sont très réactionnels.

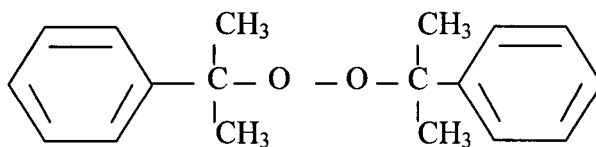
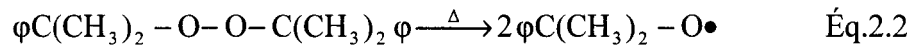


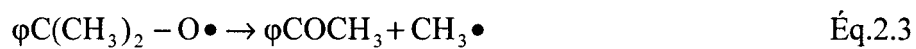
Figure 2.2 Structure chimique du peroxyde de dicumyle (PD)

En effet, avec l'apport de chaleur, la liaison O – O s'ouvre et les radicaux libres apparaissent comme suit :



où ϕ représente le radical phényle

Ensuite, ces radicaux se transforment en d'autres radicaux énergétiquement plus stables (dû à l'électronégativité supérieure de l'oxygène):



Par conséquent, on peut constater que ce sont les radicaux CH_3 très réactifs formés par cette dernière transformation chimique qui sont responsables de l'activation des pontages entre la matrice polymérique et les fibres cellulosiques (SG).

2.4.2 Rôle du peroxyde de dicumyle dans le composite

Comme démontré un peu plus haut, la fonction du PD dans le cadre de la production du composite sera donc de favoriser le greffage du LLDPE sur les fibres cellulosiques. Notons que d'autres peroxydes organiques comme le peroxyde de benzoyle peuvent accomplir sensiblement la même fonction que celle effectuée par le PD. Cependant, la température de demi-vie (10 heures) de ce dernier étant de 73°C, ce qui est relativement bas si on la compare à celle du PD (117°C), le peroxyde de dicumyle contribue donc plus à la stabilité des radicaux. Cette contribution du PD résulte donc en une meilleure performance pour ce qui est du greffage que le peroxyde de benzoyle. De plus, Maldas et Kokta [11, 23] ont étudié l'efficacité de greffage de ces deux peroxydes pour des températures d'extrusion variant entre 170 – 175 °C et leurs conclusions vont dans le même sens.

2.5 Élastomère - Polybutadiène diisocyanate (PBNCO)

Le polybutadiène utilisé est une version modifiée du polybutadiène liquide. Ce dernier étant dépourvu de groupes fonctionnels autres que ceux laissés par la polymérisation, il est aisé pour d'autres groupements de venir se greffer à la chaîne de PB (Fig. 2.3). Les arrangements et les types de groupements qui s'y rattacheront dépendront des applications recherchées. Notre cas imposera l'utilisation de groupements isocyanates.

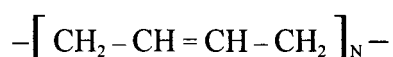


Figure 2.3 Structure chimique du polybutadiène non-saturé (PB)

En greffant deux groupements isocyanates à cette chaîne, on obtient

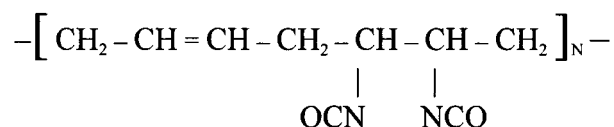


Figure 2.4 Structure du polybutadiène diisocyanate

Puisque toutes les unités monomériques n'auront pas la même quantité de groupements isocyanates, le fournisseur de ce type de polybutadiène devra fournir la concentration moyenne de diisocyanate.

Le PBNCO utilisé dans l'étude nous est fourni par une compagnie tchèque du nom de Kaucuk. Le nom commercial du produit est Krasol N-22. Les caractéristiques de ce produit nous sont explicitées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 Propriétés du polybutadiène diisocyanate (Krasol N-22)

PROPRIÉTÉS TYPIQUES	VALEUR	UNITÉS
μ (Brookfield) 25°C:	16.528	[Pa.s]
Contenu en groupements NCO	2.288	[mmol/g]
Masse molaire:	3794	[g/mol]
Stabilisation:	0.08	[%]
Prix, \$ US / lb	--	0.907
Prix, \$ US / tonne métrique	--	2000

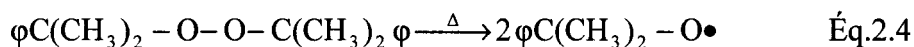
2.6 Réactions chimiques entre les composantes

2.6.1 Polyéthylène/Polypropylène - Cellulose

La réaction entre la matrice LLDPE ou LLDPE/PP et la cellulose n'est pas de type pontage radicalaire. En effet, le SG ne fait que boucher les interstices entre les chaînes des deux composantes de la matrice. Il agit donc seulement comme agent de remplissage et ne fait pas de lien direct avec la matrice polymérique.

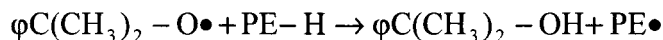
2.6.2 Polyéthylène - Peroxyde de dicumyle - Cellulose

Les matériaux cellulosiques sont réticulés de manière à ce que leurs propriétés mécaniques soient améliorées. Cette réticulation est produite par l'utilisation de radicaux libres hautement réactifs qui réagissent avec les nombreux groupements hydroxyles de la chaîne cellulosique comme le décrivent Sapieha et al. [10]. Ces radicaux libres proviendront du peroxyde de dicumyle. Nous obtiendrons donc l'équation suivante :



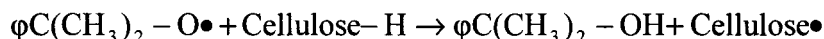
où ϕ représente le radical phényle

Ces radicaux arrachent ensuite un hydrogène à la chaîne de polyéthylène, la rendant ainsi activée. Cette activation est schématisée par l'équation suivante :



Éq.2.5

Cependant, une réaction d'activation parallèle se produit : le radical provenant du PD arrache aussi un hydrogène à la chaîne cellulosique. Cet hydrogène arraché peut provenir de l'un des trois groupements suivants de la chaîne de cellulose: du groupement OH, du groupement CH_2OH ou d'un hydrogène de la chaîne de carbone. Cette réaction est illustrée comme suit :



Éq.2.6

Le polyéthylène et la cellulose étant maintenant en état d'activation, deux types de recombinaison radicalaire peuvent se produire : l'une est la recombinaison PE-PE qui est caractérisée par l'augmentation de la masse moléculaire et une réticulation de la matrice de PE (présentée sous forme de l'équation suivante);



Éq.2.7

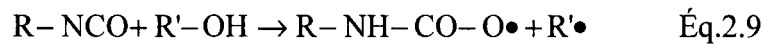
l'autre est la recombinaison LLDPE-Cellulose. Cette dernière est souhaitable dans la mesure où elle est celle qui augmente les propriétés mécaniques du composite :



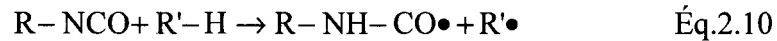
Éq.2.8

2.6.3 Polyéthylène, Cellulose - Peroxyde de dicumyle et Polybutadiène diisocyanate

Habituellement, la liaison entre le polybutadiène diisocyanate et la cellulose est associée à une liaison isocyanate-alcool. Toutefois, le groupement isocyanate fait aussi des pontages avec la chaîne de LLDPE. K.J. Saunders [24] illustre la liaison entre le groupement isocyanate et l'alcool de la manière suivante :



La liaison entre le groupement isocyanate et un des groupements alcools (- OH, - CH₂OH) de la cellulose a pour résultat un groupement uréthane. Cependant, le groupement isocyanate peut également arracher un hydrogène de la chaîne de PE, de cellulose, de PD ou de PBNCO. Saunders [24] décrit cette réaction comme suit :



Il demeure important de préciser que les radicaux libres formés par le PD peuvent aussi arracher un hydrogène à la chaîne de polybutadiène, activant ainsi la chaîne qui se greffera avec le polyéthylène ou la cellulose. Comme une chaîne de polybutadiène contient deux groupements isocyanates, le choix de ce produit est justifié puisqu'il pourra former des liens avec tous les éléments du composite.

Chapitre 3 – Méthodologies Expérimentales

3.1 Matières premières

Comme la matrice polymérique, on a utilisé le polyéthylène de basse densité ainsi que le copolymère donné par le polyéthylène et le polypropylène, car les deux sont assez facilement greffés par le peroxyde organique. Le polypropylène utilisé dans cette étude provenait de la compagnie MONTELL Polyoléfines. Le numéro d'identification ou de série qui lui est attribué est le LF – 6100. S'il s'agit du polyéthylène, il a été fourni par la compagnie NOVAPOL. On a choisi le mélange de LLDPE et PP parce que ce sont les polymères qu'on voit le plus souvent dans la vie de tous les jours et alors ils peuvent être facilement recyclés et récupérés.

Le panic érigé utilisé pour les expériences est de la variété Cave-in-Rock. Il a été récolté à Sainte-Anne-de-Bellevue, Québec, et séché à l'air. La paille est arrivée en ballot compacté et sa longueur est d'environ 70 cm. Pour la rendre utile aux manipulations ultérieures, la paille a été coupée en petits morceaux de 2 à 3 cm. Le switchgrass utilisé dans nos composites est moulu à une taille de maille 60 (60 mesh). Selon les références, le coût du switchgrass est d'environ 136\$ US la tonne métrique sèche.

Comme agent de couplage on a utilisé le peroxyde de diicumyle provenant de compagnie Aldrich. Le coût du PD est d'environ 7638 \$ US par tonne métrique. Cependant, puisqu'on n'a pas besoin d'une grande quantité de PD pour nos composites, on peut s'en procurer en plus petites quantités. Un format de 500 g de marque Aldrich à 98% (numéro de catalogue 32954-1) coûte environ 42 \$ US. Selon ce prix pour 500 g, on obtient un prix de 0.084 \$ US le gramme.

Le PBNCO utilisé dans l'étude nous est fourni par une compagnie tchèque du nom de Kaucuk. Le nom commercial du produit est Krasol N-22. Les caractéristiques de ce produit nous sont explicitées dans le Tableau 2.4 montré précédemment. Le polybutadiène utilisé est une version modifiée du polybutadiène liquide.

3.2 Mélange des polymères

Le mélange des deux produits de départ (polypropylène et polyéthylène) est évidemment très important afin que chacun des composés soit bien réparti à l'intérieur du mélange. Le but visé est d'obtenir le mélange le plus homogène possible afin d'éviter toute variation de propriétés en différents endroits.

3.3 Moulins à deux rouleaux

Les composantes du mélange entrent en contact au moyen d'un mélangeur à deux rouleaux de type C.W. Brabender, modèle no. 065. Nous introduisons d'abord le polypropylène en granules sur les rouleaux préchauffés à environ 200°C. Lorsque ce polymère prend la forme d'un état gélatineux, on ajoute le polyéthylène. Si on utilise comme matrice le polyéthylène seul on réchauffe les rouleaux jusqu'à 180°C. Quand, après avoir mélangé manuellement ces deux produits, le tout atteint de nouveau une forme gélatineuse, nous pouvons ajouter les fibres de switchgrass. Il est important de couper la ventilation lors de cette dernière opération car la cellulose est relativement facile à perdre et les masses calculées pourraient être faussées. Comme précédemment, on mélange et replace quelques fois la matrice sur les rouleaux pour favoriser la dispersion. Un temps de séjour d'environ 15 minutes est suffisant pour supposer une homogénéité adéquate. Le matériau obtenu est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante pour être broyé une première et une seconde fois, en passant les particules à travers un fin grillage de 20 meshes à l'aide d'un appareil appelé Granu Grinder, C. W. Brabender Instruments, Inc.

3.4 Moulage sur presse

Afin d'obtenir les échantillons pour les différents tests (traction et impact), les composites sont par la suite moulés dans deux différents moules. Un de ces moules est conçu afin d'effectuer les tests de traction et l'autre pour procéder aux tests d'impact. Le

composite est moulé par compression dans une presse de la compagnie Dake Vert. Cette opération s'effectue à une température de 170°C pendant environ 5 minutes à une pression de 30 Mpa. Suivant cette période de compression, les échantillons sont refroidis, à 30 Mpa, pendant une période de 10 minutes à l'aide d'un circuit d'eau froide intégré dans la presse. Une séquence de presse produit 10 échantillons d'impact et 12 échantillons pour le test de traction.

Ensuite, il devient nécessaire de tailler les éprouvettes obtenues afin de rendre les parois les plus lisses possibles. Le but de cette étape est de faciliter la mesure des largeurs et des épaisseurs de chaque échantillon avant leur soumission aux différents tests. Notons que, lors des mesures des dimensions, une moyenne statistique et un écart-type ont été calculés sur 5 régions de chaque échantillon afin d'homogénéiser les résultats.

3.5 Analyse des propriétés mécaniques

3.5.1 Essai de résistance à la traction

L'essai de traction consiste à soumettre un échantillon de section régulière à une déformation unidirectionnelle de vitesse constante. On enregistre alors la contrainte en fonction de la déformation du spécimen.

L'analyse de résistance à la traction est faite selon la norme ASTM 638. Les échantillons sont du type V et ils sont testés à l'aide d'un Instron Tester, modèle 4201. La vitesse d'éloignement des pinces pour les essais a été de 10 mm/min.

Pour définir les caractéristiques de la résistance d'un matériau, les propriétés de traction sont une très bonne indication. D'ailleurs, il est reconnu que le polypropylène est plus rigide que le polyéthylène qui ne casse pas pour un test de traction effectué à 10 mm/min. Les propriétés de traction sont une très bonne indication sur la résistance d'un matériau. La figure 3.1 représente des courbes (contrainte-allongement) pour les différents matériaux [25].

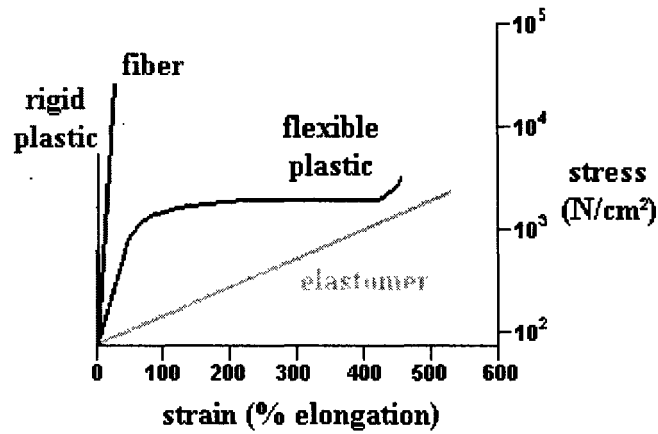


Figure 3.1 Courbes de traction pour les différents plastiques [25]

3.5.1.1 Contrainte de traction (σ_t)

La contrainte de traction σ_t (MPa) se définit comme étant la force F (Newtons), divisée par la surface de la section transversale minimale de l'éprouvette (A_0) en mm^2 .

$$F = k \cdot d \quad \text{Éq.3.1}$$

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0} \quad \text{Éq.3.2}$$

où d = déplacement, mm

k = constante d'étirement, N/mm

3.5.1.2 Allongement à la rupture ($L - l_0$)

On peut calculer l'allongement en pourcentage (%) ou en déplacement par rapport à la longueur initiale (l_0 en mm). Donc l'allongement Δl correspond à

$$\Delta l = L - l_0 \quad \text{Éq.3.3}$$

où l_0 = longueur initiale (à $t = 0$)
 L = longueur finale (distance entre les pinces quand la force diminue brusquement)

L'allongement unitaire est donc défini comme étant

$$\varepsilon = \frac{L - l_0}{l_0} \quad \text{Éq.3.4}$$

et si on multiplie par 100, on obtient le pourcentage d'élongation

3.5.1.3 Module d'élasticité (Modulus, Module de Young)

À l'aide des relations précédentes (3.4), (3.2) et (3.1), on peut exprimer la contrainte de traction σ_t de la façon suivante :

$$\sigma_t = \frac{k \cdot l_0}{A_0} \varepsilon \quad \text{Éq.3.5}$$

La courbe σ_t vs ε , pour de faibles allongements, est associée à une courbe linéaire. La pente de cette droite est appelée module d'élasticité, modulus ou module de Young. Ses unités sont exprimées en MPa.

$$E = \frac{\sigma_t}{\varepsilon} \quad \text{Éq.3.6}$$

E = Modulus ou module de Young [MPa]

σ_t = Contrainte de traction [MPa]

ε = Déformation unitaire

3.5.1.4 Énergie de traction (ténacité)

La ténacité représente l'énergie absorbée par l'échantillon tout au long de l'essai de traction. La ténacité est calculée en mesurant l'aire sous la courbe du graphique de la contrainte en fonction de l'allongement sous toute la courbe jusqu'à la rupture. Elle est mesurée en MPa et elle nous donne une indication sur la force des liaisons internes entre les différents éléments du composite.

3.5.2 Essai de résistance à l'impact

Le test d'impact nous permet essentiellement de quantifier l'énergie nécessaire à un échantillon pour subir une fracture transversale. Ainsi, puisque l'échantillon est brisé dans le sens de l'épaisseur, l'énergie calculée dans les essais d'impact sera une énergie par unité de section transversale.

Le système pendulaire utilisé lors de la réalisation des essais pour les tests d'impact fonctionne comme suit : au départ, le pendule se trouve à une certaine hauteur H_i ; lorsqu'on relâche le marteau fournissant la force d'impact, celui-ci frappe l'échantillon et remonte à une hauteur H_f . La valeur de l'énergie absorbée par l'échantillon se trouve donc à être la différence entre les hauteurs H_i et H_f . L'appareil utilisé en est un de type INSTRON et il comporte une échelle graduée qui permet de mesurer, en joules, la valeur de l'énergie absorbée par le spécimen.

Chapitre 4 – Résultats

L'ensemble de nos résultats est présenté dans ce chapitre sous forme de tableaux et de figures. Des commentaires succincts viennent aider à la compréhension et à l'interprétation de ses résultats.

4.1 Composite du LLDPE renforcé de switchgrass sans additifs

4.1.1 Résultats de l'essai de traction

Les résultats de l'essai de traction pour le composite LLDPE renforcé de switchgrass sans additifs sont présentés dans les tableaux 4.1 et 4.2. Dans ces tableaux σ Modulus indique l'écart-type de Modulus et σ ténacité détermine l'écart-type de ténacité. S'il s'agit de σ allongement à la rupture et σ contrainte ultime, ils signifient aussi l'écart-type de ces propriétés.

Tableau 4.1 Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG

ÉCHANTILLON	MODULUS	σ MODULUS	TÉNACITÉ	σ TÉNACITÉ	ALLONGEMENT	σ ALLONGEMENT
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[mm]	[mm]
LLDPE + 10% SG	115.29	16.69	96.22	4.85	87.118	3.441
LLDPE + 20% SG	154.7	15.27	21.05	1.096	23.150	11.229
LLDPE + 30% SG	219.3	9.5	3.82	0.93	5.069	0.941
LLDPE + 40% SG	299.1	11.9	1.527	0.118	2.388	0.243

Tableau 4.2 Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLAS.	σ LIMITE ÉLAS.	CONT. ULTIME	σ CONC. ULTI.
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]
LLDPE + 10% SG	8.3462	0.39	10.3076	0.39
LLDPE + 20% SG	8.43	0.2751	8.432	0.2742
LLDPE + 30% SG	8.73	0.202	8.785	0.196
LLDPE + 40% SG	8.81	0.409	8.823	0.387

Pour montrer la tendance globale de l'effet du pourcentage en poids de switchgrass sur le modulus, la ténacité, l'allongement à la rupture et la contrainte ultime, les tableaux 4.1 et 4.2 ont été reportés sous forme de graphique aux figures 4.1, 4.2 et 4.3.

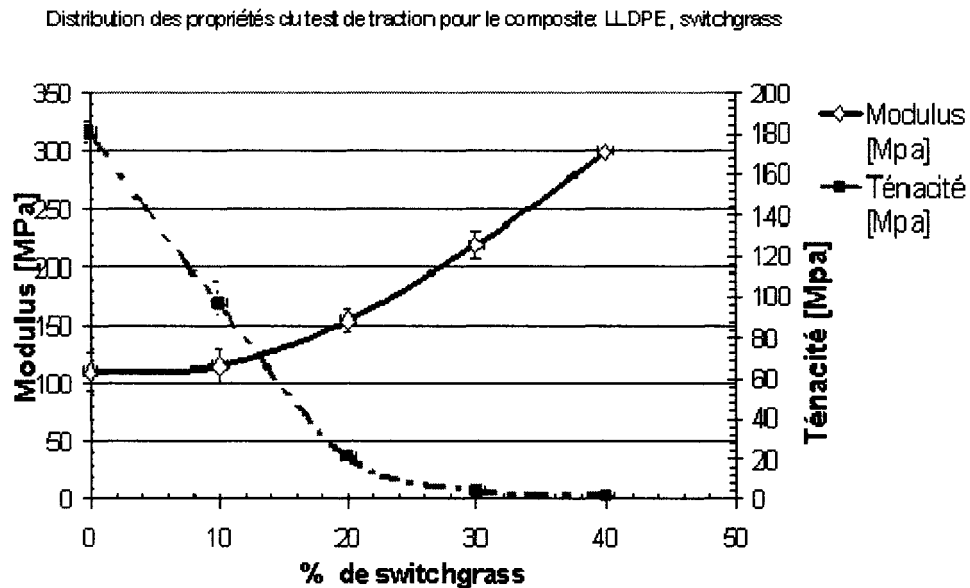


Figure 4.1 Module de Young et ténacité en fonction du pourcentage en poids de SG

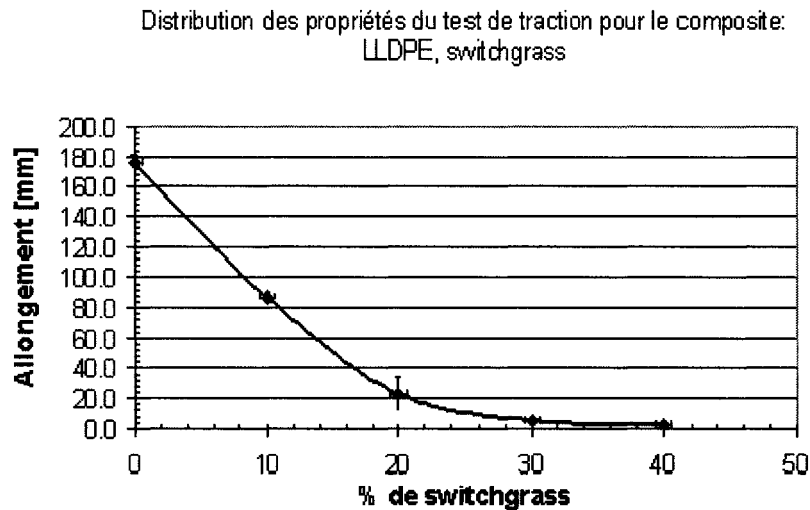


Figure 4.2 Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de SG

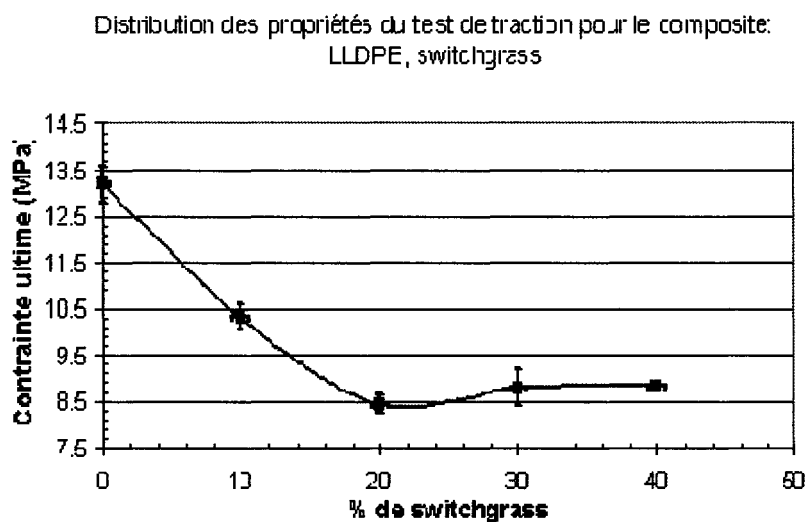


Figure 4.3 Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de SG

4.1.2 Résultats du test d'impact

L'ensemble des résultats du test d'impact pour le composite LLDPE renforcé de switchgrass sans additifs est présenté dans le tableau 4.3. Ces résultats comprennent au sein de leurs calculs les erreurs expérimentales.

Tableau 4.3 Énergie d'impact pour le composite LLDPE/SG

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE	S VALEUR MOYENNE	ERR. MOYENNE VALEUR	ERREUR TOTALE
	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]
LLDPE + 10% SG	0.122	0.013	0.0018	0.0152
LLDPE + 20% SG	0.046	0.006	0.0004	0.0062
LLDPE + 30% SG	0.022	0.005	0.0003	0.0055
LLDPE + 40% SG	0.020	0.006	0.0004	0.0065

Les essais d'impact comprennent au sein de leurs calculs les erreurs expérimentales comme c'était le cas pour les tests de traction. Ces valeurs sont reportées sous forme de graphique à la figure 4.4.

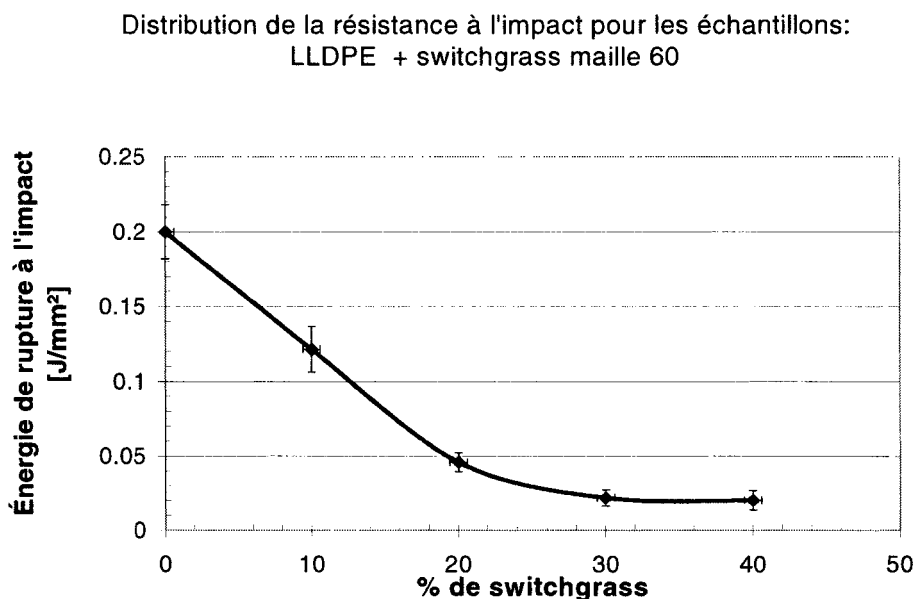


Figure 4.4 Énergie de rupture à l'impact en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

4.1.3 Discussion des résultats

Selon la figure 4.1, on peut confirmer que le panic érigé augmente significativement le module de Young, mais en même temps, il diminue drastiquement d'autres propriétés mécaniques comme la ténacité de ce composite. Alors, en ajoutant 20 % de SG, on augmente environ 50 % du module de Young et, avec 30 % de SG, on a doublé le modulus du composite. S'il s'agit de l'énergie absorbée par l'échantillon durant l'essai de traction, alors la ténacité du composite avec 40 % de SG n'existe plus. Ça va dire que le SG ne fait que boucher les interstices entre les chaînes des deux composantes de la matrice. Il agit donc seulement comme agent de remplissage et ne fait pas de lien direct avec la matrice polymérique.

En examinant les figures 4.2, 4.3 et 4.4, on constate qu'une même tendance consistant en une diminution significative de l'allongement à la rupture de la contrainte ultime et de

l'énergie d'impact se répète. Ces diminutions sont de l'ordre de 45 % pour la contrainte ultime et de 190 % pour l'énergie d'impact. Comme dans le cas de la ténacité, l'allongement à la rupture est diminué jusqu'à une valeur négligeable. On peut expliquer ce phénomène par le fait que l'augmentation des fibres diminue le comportement élastique du polymère pour le rendre plus fragile. Cependant, comme l'indique la figure 4.1, le modulus se trouve fortement augmenté à mesure que le pourcentage de switchgrass augmente à l'intérieur du composite. Cette augmentation se quantifie à une valeur aux environs de 200 %. L'explication de cette augmentation se trouve dans la raison même de l'utilisation du switchgrass, c'est-à-dire pour sa rigidité inhérente.

Même si notre SG augmente significativement le module de Young il diminue en même temps drastiquement d'autres propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture, la ténacité et la contrainte ultime. Pour cette raison, on a utilisé les agents des couplages : le peroxyde de dicumyle et le polybutadiène diisocyanate. On a donc utilisé ces agents des couplages pour récupérer les propriétés perdues et les résultats seront suivis dans les autres paragraphes.

4.2 Composite du LLDPE renforcé de switchgrass avec PD

4.2.1 Résultats de l'essai de traction

Les résultats de l'essai de traction pour le composite LLDPE renforcé de switchgrass avec le peroxyde de dicumyle sont présentés dans les tableaux 4.4 et 4.5.

Tableau 4.4 Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG avec PD

ÉCHANTILLON	MODULUS	σ MODULUS	TÉNACITÉ	σ TÉNACITÉ	ALLONGEM.	σ ALLONGEM
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[mm]	[mm]
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD	247.7	9.5	2.842	0.325	3.331	0.233
LLDPE + 30% SG + 0,04% PD	259.3	15.1	2.882	0.412	2.959	0.427
LLDPE + 30% SG + 0,06% PD	270.6	5.6	3.453	0.65	2.786	0.384
LLDPE + 30% SG + 0,08% PD	252.6	9.8	3.085	0.346	2.587	0.125

Afin de voir la tendance globale de l'effet du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle sur le modulus, la ténacité et l'allongement à la rupture, le tableau 4.4 a été reporté sous forme de graphique aux figures 4.5, 4.6 et 4.7

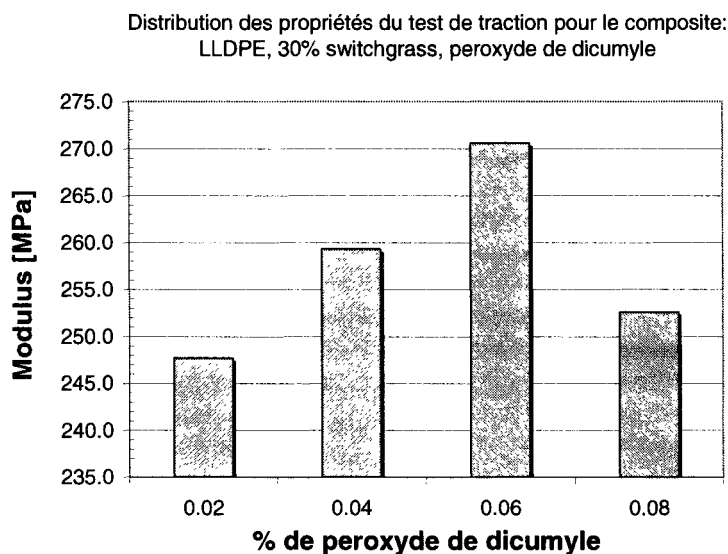


Figure 4.5 Module de Young en fonction du pourcentage en poids de PD

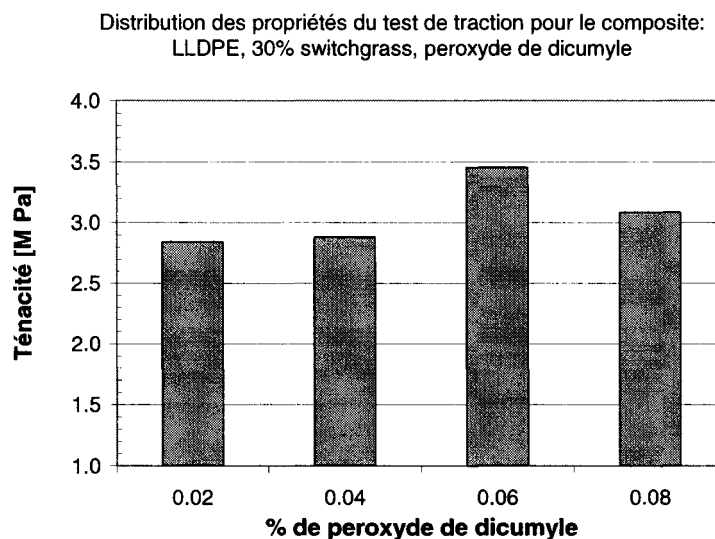


Figure 4.6 Ténacité en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle

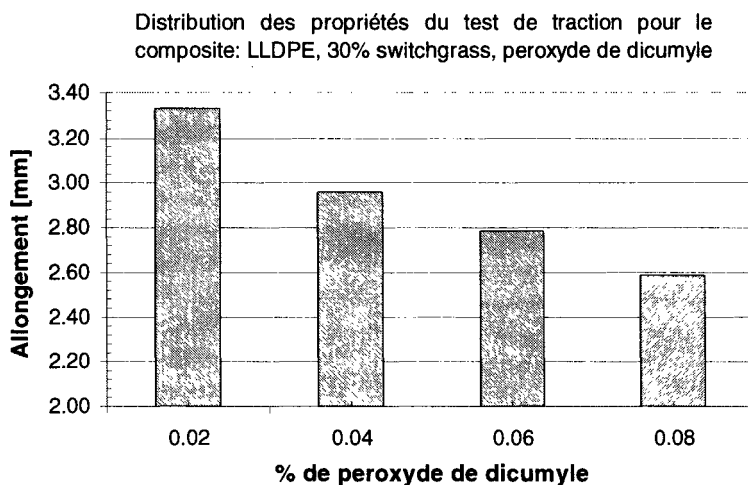


Figure 4.7 Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle

Tableau 4.5 Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG avec PD

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLAS. [Mpa]	σ LIMITE ÉLAS. [Mpa]	CONT. ULTIME [Mpa]	σ CONC. ULTI. [Mpa]
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD	11.47	0.50	11.47	0.50
LLDPE + 30% SG + 0,04% PD	12.39	0.36	12.59	0.47
LLDPE + 30% SG + 0,06% PD	14.10	0.22	14.11	0.22
LLDPE + 30% SG + 0,08% PD	13.52	0.44	13.53	0.44

Les valeurs du Tableau 4.5 sont présentées sous forme de graphique à la Figure 4.8.

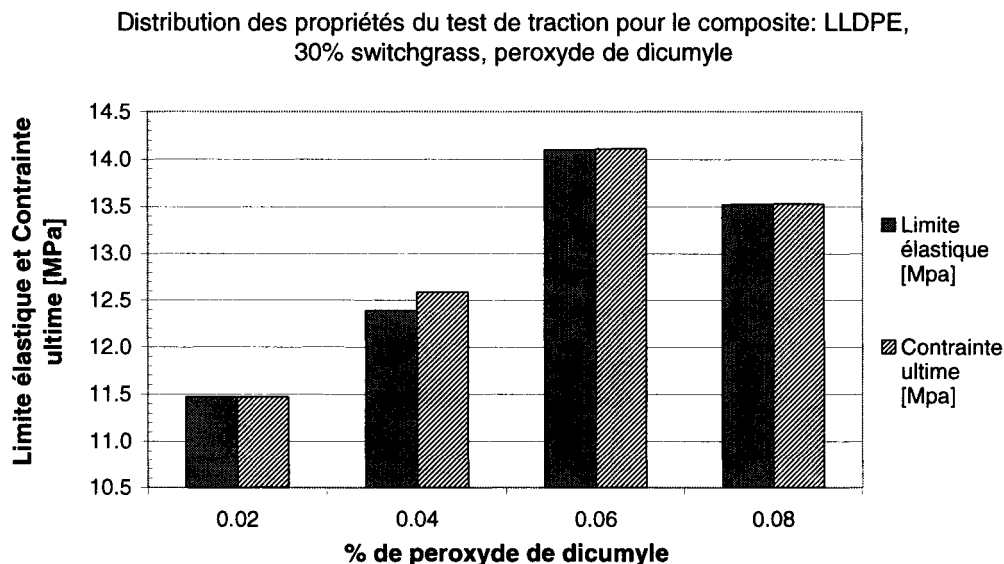


Figure 4.8 Limite d'élasticité et contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle

4.2.2 Résultats du test d'impact

Tous les résultats du test d'impact pour le composite LLDPE renforcé de switchgrass en présence le peroxyde de dicumyle sont présentés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 Énergie d'impact pour le composite LLDPE/SG avec peroxyde de dicumyle

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE	S VALEUR MOYENNE	ERR. MOYENNE VALEUR	ERREUR TOTALE
	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD	0.032	0.005	0.0006	0.0055
LLDPE + 30% SG + 0,04% PD	0.038	0.004	0.0004	0.0044
LLDPE + 30% SG + 0,06% PD	0.039	0.007	0.0005	0.0075
LLDPE + 30% SG + 0,08% PD	0.042	0.003	0.0005	0.0031

Les essais d'impact comprennent au sein de leurs calculs les erreurs expérimentales comme c'était le cas pour les tests de traction. Ces valeurs sont reportées sous forme de graphique à la figure 4.9.

Distribution de la résistance à l'impact pour les échantillons:
LLDPE, 30 % SG, peroxyde de dicumyle

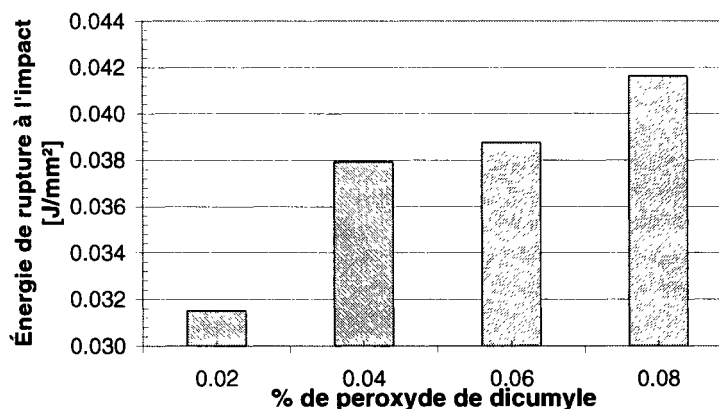


Figure 4.9 Énergie de rupture à l'impact en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle

4.2.3 Discussion des résultats

En examinant les figures 4.5, 4.6 et 4.8, on remarque que le modulus, la ténacité, la limite d'élasticité et la contrainte ultime ont atteint des valeurs maximales pour un pourcentage en poids de PD d'environ 0,06. Ca va dire qu'il existe une concentration critique (0,06%) du peroxyde de dicumyle où la cellulose (SG) n'est plus accessible. On constate cependant que, en ajoutant même la plus petite quantité du peroxyde dicumyle, on a réussi à récupérer des propriétés mécaniques perdues sauf la ténacité et l'allongement à la rupture. Si on regarde l'influence du pourcentage de peroxyde sur la ténacité, on rencontre un comportement maximal pour cette propriété d'une valeur de 3.45 MPa à 0.06% de PD. La ténacité à des pourcentages de peroxyde de 0.02, 0.04 et 0.08% semble constante. Quant à l'allongement à la rupture, elle démontre une diminution linéaire pour une augmentation de pourcentage en poids de PD. Lorsqu'on augmente le pourcentage de peroxyde de dicumyle, les matériaux deviennent moins souples par l'action des pontages entre les chaînes, ce qui se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture. Toutefois, la marge d'erreur étant relativement grande pour ces valeurs, il faut se méfier de conclure des résultats trop rapidement.

4.3 Composite du LLDPE renforcé de switchgrass et élastomère PBNCO, avec et sans PD

4.3.1 Résultats de l'essai de traction

Les résultats de l'essai de traction pour le composite LLDPE renforcé de switchgrass et d'élastomère PBNCO avec du peroxyde sont montrés dans les tableaux 4.7.a et 4.7.b

Tableau 4.7a Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG et PBNCO

ÉCHANTILLON	MODULUS	σ MODULUS	TÉNACITÉ	σ TÉNACITÉ	ALLONG.	σ ALLONG.
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[mm]	[mm]
LLDPE + 30% SG + 1% PBNCO	234	15.8	2.525	0.186	2.498	0.137
LLDPE + 30% SG + 3% PBNCO	217.8	9.1	2.59	0.263	2.515	0.190
LLDPE + 30% SG + 5% PBNCO	222.1	3.9	2.066	0.13	2.095	0.182
LLDPE + 30% SG + 7% PBNCO	221.6	9.7	2.122	0.183	2.088	0.114

Tableau 4.7b Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite LLDPE/SG/PBNCO avec PD

ÉCHANTILLON	MODULUS	σ MODULUS	TÉNACITÉ	σ TÉNACITÉ	ALLONG.	σ ALLONG.
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[mm]	[mm]
LLDPE + 30%SG + 0,02% PD 1% PBNCO	231.7	9.6	2.775	0.293	2.544	0.165
LLDPE + 30%SG + 0,02% PD 3% PBNCO	216	12.8	3.225	0.391	2.544	0.154
LLDPE + 30%SG + 0,02% PD 5% PBNCO	224.5	18.1	3.38	0.245	2.525	0.158
LLDPE + 30%SG + 0,02% PD 7% PBNCO	217.2	9.1	2.918	0.324	2.188	0.090

Pour voir la tendance globale de l'effet du pourcentage en poids de polybutadiène diisocyanate sur le modulus, la ténacité et l'allongement à la rupture, les tableaux 4.7a et 4.7b ont été reportés sous forme de graphiques aux figures 4.10, 4.11 et 4.12

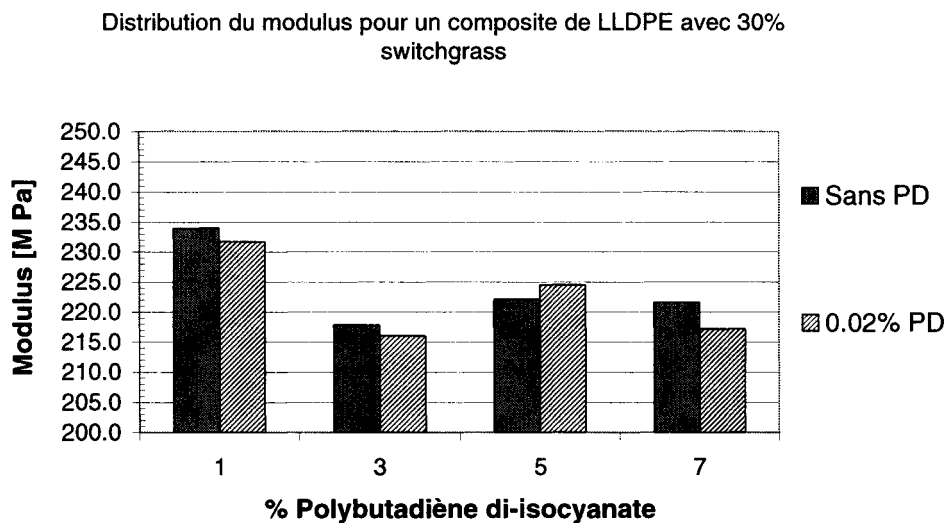


Figure 4.10 Module de Young en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle

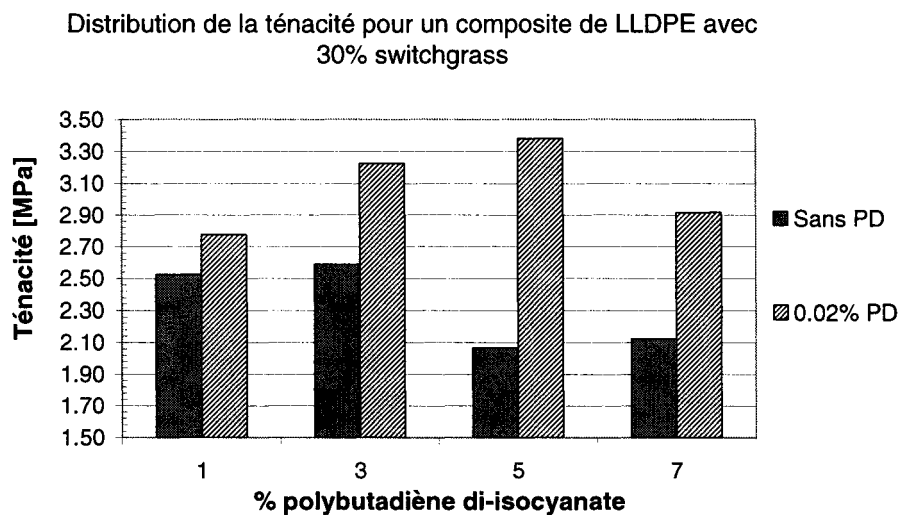


Figure 4.11 Ténacité en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle

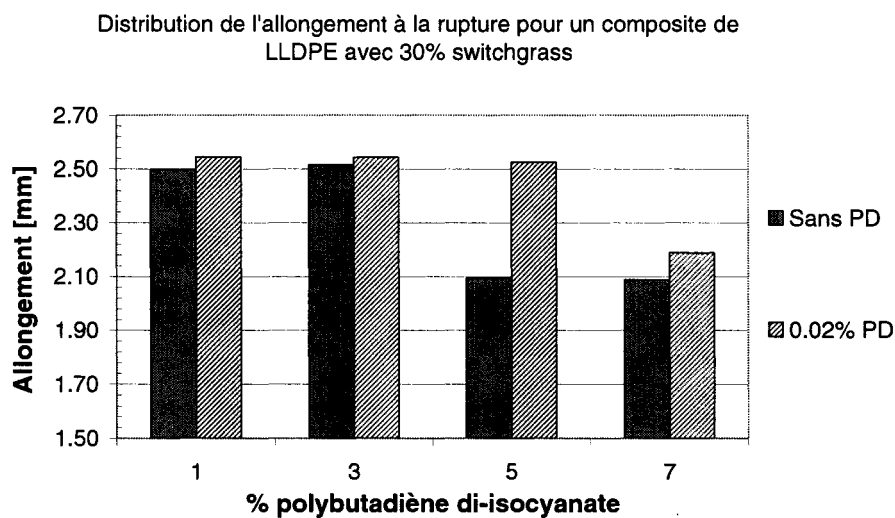


Figure 4.12 Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle

Dans les tableaux 4.8.a et 4.8.b se trouvent les résultats de limite élastique et de contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG et PBNCO.

Tableau 4.8a Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG et PBNCO

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLAS.	σ LIMITE ÉLAS.	CONT. ULTIME	σ CONC. ULTI.
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]
LLDPE + 30% SG + 1% PBNCO	12.64	0.24	12.65	0.24
LLDPE + 30% SG + 3% PBNCO	12.83	0.14	12.84	0.14
LLDPE + 30% SG + 5% PBNCO	12.38	0.41	12.38	0.41
LLDPE + 30% SG + 7% PBNCO	12.54	0.34	12.55	0.34

Tableau 4.8b Limite élastique et contrainte ultime pour le composite LLDPE/SG/PBNCO avec PD

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLAS.	σ LIMITE ÉLAS.	CONT. ULTIME	σ CONC. ULTIME
	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]	[Mpa]
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 1% PBNCO	13.35	0.1	13.35	0.11
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 3% PBNCO	13.51	0.09	13.52	0.1
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 5% PBNCO	13.83	0.2	13.84	0.21
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 7% PBNCO	14.13	0.52	14.13	0.53

Les valeurs du Tableau 4.8 sont mises sous forme de graphique aux Figures 4.13 et 4.14.

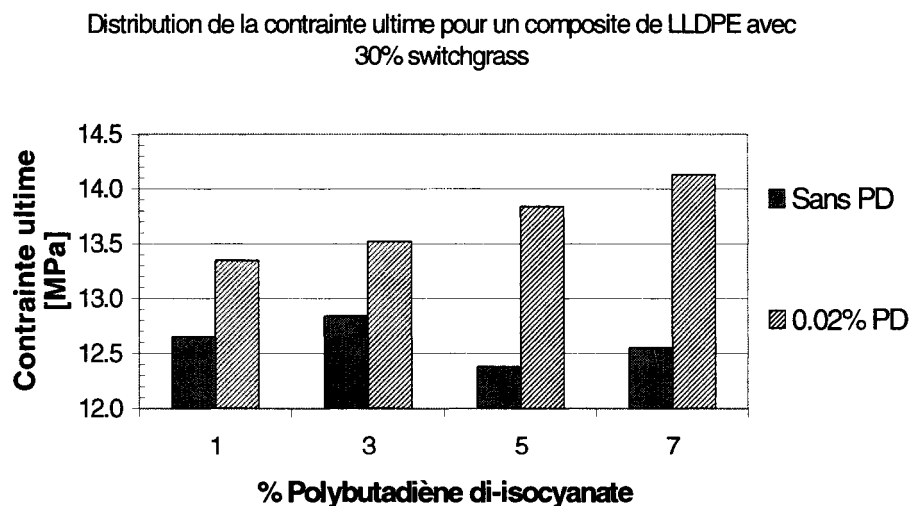


Figure 4.14 Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle

4.3.2 Résultats du test d'impact

L'ensemble des résultats du test d'impact pour le composite LLDPE renforcé de switchgrass et d'élastomère PBNCO en présence le peroxyde de dicumyle est présenté dans les tableaux 4.9.a et 4.9.b.

Tableau 4.9a Énergie de rupture à l'impact pour le composite LLDPE/SG et PBNCO

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE	S VALEUR MOYENNE	ERR. MOYENNE VALEUR	ERREUR TOTALE
	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]
LLDPE + 30% SG + 1% PBNCO	0.042	0.012	0.0005	0.0120
LLDPE + 30% SG + 3% PBNCO	0.050	0.006	0.0005	0.0061
LLDPE + 30% SG + 5% PBNCO	0.055	0.004	0.0004	0.0044
LLDPE + 30% SG + 7% PBNCO	0.047	0.005	0.0002	0.0055

Tableau 4.9b Énergie d'impact pour le composite LLDPE/SG/PBNCO et PD

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE	S VALEUR MOYENNE	ERR. MOY. VALEUR	ERREUR TOTALE
	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]	[J/mm ²]
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 1% PBNCO	0.057	0.004	0.0007	0.0047
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 3% PBNCO	0.056	0.004	0.0004	0.0040
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 5% PBNCO	0.058	0.010	0.0004	0.0105
LLDPE + 30% SG + 0,02% PD + 7% PBNCO	0.062	0.006	0.0004	0.0066

Les valeurs de l'essais d'impact de les tableau 4.9.a et 4.9.b sont reportées sous forme de graphique à la figure 4.15.

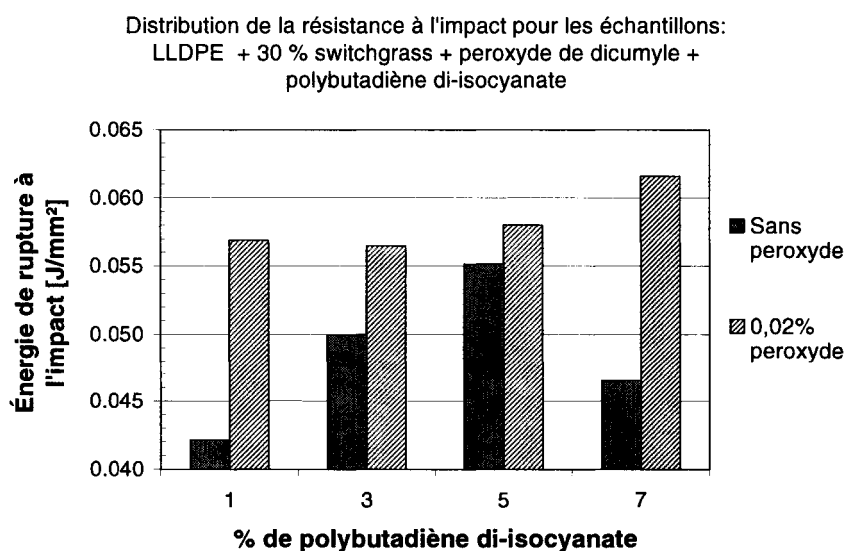


Figure 4.15 Énergie d'impact en fonction de % de PBNCO avec et sans PD

4.3.3 Discussion des résultats

Selon la figure 4.10, on constate que l'ajout du peroxyde de dicumyle n'augmente pas de façon significative le module de Young si on le compare à l'ajout de PBNCO seulement. En effet, pour trois des quatre points (1%, 3% et 7%), le modulus demeure plus élevé si on n'ajoute pas de PD dans le mélange composite. Cependant, le but n'était pas d'augmenter le module de Young, mais de récupérer les propriétés perdues.

Toutefois, l'addition de peroxyde et polybutadiène ensemble augmente de façon significative la ténacité du composite. Pour la composition de 5 % de PBNCO et 0.02 % de PD, on a réussi à récupérer environ 40 % de la ténacité du composite (voir la figure 4.11).

En examinant les figures 4.13, 4.14 et 4.15, on remarque que la limite d'élasticité, la contrainte ultime et l'énergie de rupture à l'impact ont atteint des valeurs maximales pour un pourcentage en poids de PBNCO d'environ 7 en présence du PD. En ce qui concerne la limite élastique et la contrainte ultime, on démontre une augmentation linéaire pour une augmentation de pourcentage en poids de PBNCO en présence du PD. Pour le composite LLDPE/SG avec 7 % de PBNCO et 0.02 % de PD, on a réussi à récupérer de ces propriétés perdues, on a même dépassé les valeurs du polyéthylène vierge déjà mentionnées. Pour quantifier l'influence du polybutadiène diisocyanate sur l'énergie de rupture à l'impact, on remarque, sur la figure 4.15, que cette énergie croît significativement en fonction du pourcentage ajouté jusqu'à 5 % de PBNCO. De plus, l'ajout de PD donne des valeurs énergétiques nettement plus élevées si on le compare à la présence du PBNCO seul.

En ce qui a trait à l'allongement à la rupture, le PD augmente légèrement sa valeur pour des pourcentages de PBNCO de 1 jusqu'à 5 % et une diminution marquée se montre à 7% de PBNCO en présence de PD. Pour l'ajout de PBNCO seulement, l'allongement semble atteindre une valeur maximale à 2.5 mm pour le 3 % de PBNCO, selon la figure 4.12.

À la fin de ce chapitre, il faut signaler que notre élastomère, le polybutadiène diisocyanate, se comporte comme un agent de couplage performant.

4.4 Composite (LLDPE/PP) renforcé de switchgrass sans additifs

4.4.1 Résultats de l'essai de traction

Les résultats de l'essai de traction pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass sans additifs sont présentés dans les tableaux 4.10 et 4.11.

Tableau 4.10 Module de Young, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + SG

ÉCHANTILLON	MODULUS [MPa]	σ MODULUS [MPa]	TÉNACITÉ [MPa]	σ TÉNACITÉ [MPa]	ALLONGEMENT [MM]	σ ALLONGEMENT [MM]
Matrice + 10 % SG	226.14	13.83	4.22	0.473	0.118	0.0135
Matrice + 20 % SG	233.14	15.76	1.91	0.233	0.0720	0.0184
Matrice + 30 % SG	337.36	12.46	0.83	0.0669	0.0439	0.00903
Matrice + 40 % SG	432.97	14.68	0.45	0.0381	0.0248	0.00300

Afin de voir la tendance globale de l'effet du pourcentage en poids de switchgrass sur le module, la ténacité et l'allongement à la rupture, le tableau 4.10 a été reporté sous forme de graphique aux figures 4.16, 4.17 et 4.18.

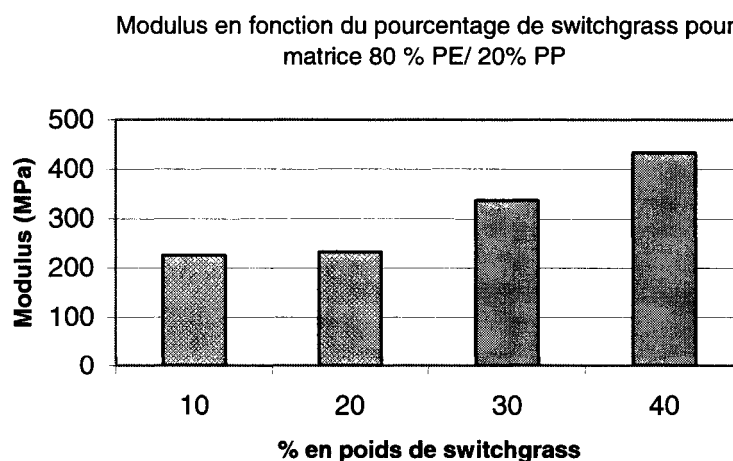


Figure 4.16 Module de Young en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

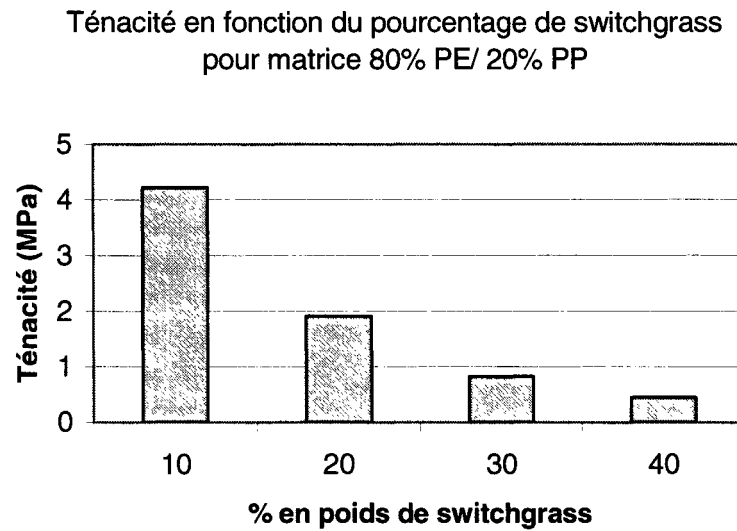


Figure 4.17 Ténacité en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

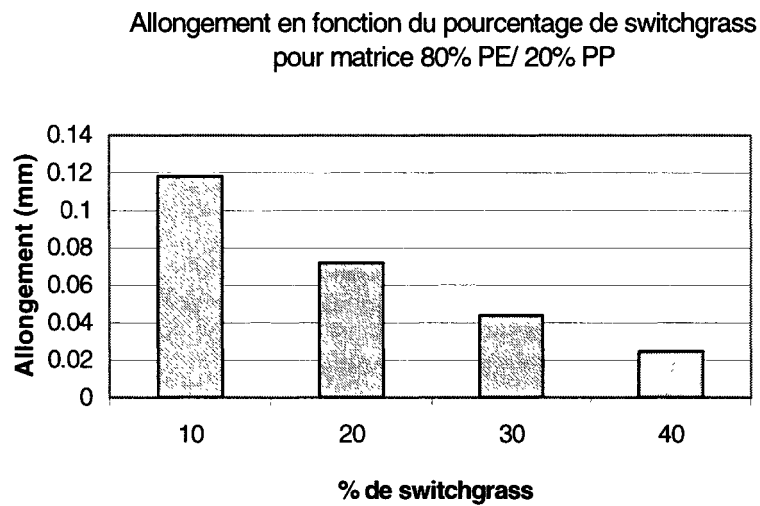


Figure 4.18 Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

Dans le tableau 4.11 se trouvent les résultats de limite élastique et de contrainte ultime pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass sans aditifs.

Tableau 4.11 Limite élastique et contrainte ultime pour le composite 80% PE / 20% PP / SG

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLASTIQUE [MPa]	σ LIMITE ÉLASTIQUE [MPa]	CONTRAINTES ULTIME [MPa]	σ CONTRAINTES ULTIME [MPa]
Matrice + 10 % SG	13.50	0.953	12.75	0.727
Matrice + 20 % SG	10.77	0.643	10.77	0.644
Matrice + 30 % SG	11.4	1.06	11.14	1.04
Matrice + 40 % SG	10.03	0.698	9.95	0.757

Les valeurs du Tableau 4.2 sont mises sous forme de graphique aux Figures 4.19 et 4.20 pour mieux voir la tendance de l'effet du pourcentage en poids de switchgrass sur la limite d'élasticité et la contrainte ultime.

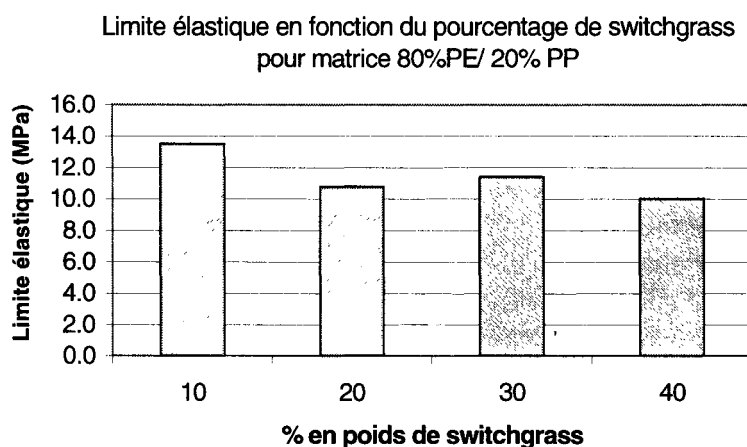


Figure 4.19 Limite d'élasticité en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

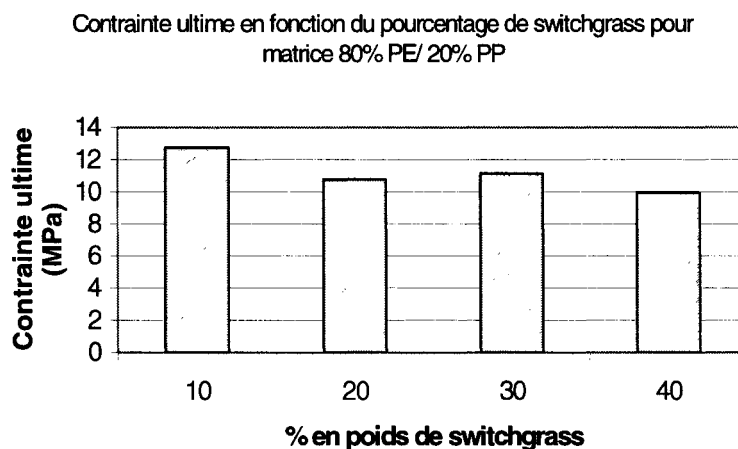


Figure 4.20 Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

4.4.2 Résultats du test d'impact

Tous les résultats du test d'impact pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass sans aditifs sont présentés dans le tableau 4.12

Tableau 4.12 Énergie d'impact pour le composite (PE/PP) + SG

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE [J/MM ²]	σ VALEUR MOYENNE [J/MM ²]
Matrice +10 % SG	0,53	0,248
Matrice + 20 % SG	0,28	0,0141
Matrice + 30 % SG	0,175	0,007
Matrice + 40 % SG	0,126	0,006

Les essais d'impact comprennent au sein de leurs calculs les erreurs expérimentales comme c'était le cas pour les tests de traction. Les valeurs d'impact sont reportées sous forme de graphique à la figure 4.21.

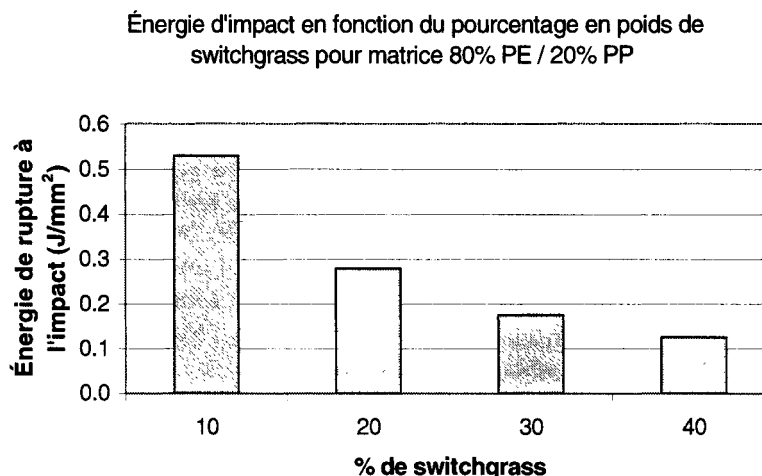


Figure 4.21 Énergie d'impact en fonction du pourcentage en poids de switchgrass

4.4.3 Discussion des résultats

En examinant les figures 4.17, 4.18 et 4.21, on constate qu'une même tendance consistant en une diminution significative de la ténacité, de l'allongement à la rupture et de l'énergie d'impact se répète. Notons que les premiers essais tentés sur le modèle à pendule pour les échantillons à 10% de SG se reflètent dans la large valeur de l'écart-type 15% qui leur est attribuée. Ces diminutions sont de l'ordre de 80% pour la ténacité, de 70 % pour l'allongement à la rupture et de 75% pour l'énergie d'impact. On peut expliquer ce phénomène par le fait que l'augmentation des fibres diminue le comportement élastique du polymère pour le rendre plus fragile. Cependant, comme l'indique la figure 4.16, le module se trouve fortement augmenté à mesure que le pourcentage de switchgrass augmente à l'intérieur du composite. Cette augmentation se quantifie à une valeur approximative de 50%. L'explication de cette augmentation se trouve dans la raison même de l'utilisation du switchgrass, c'est-à-dire pour sa rigidité inhérente. Les figures 4.19 et 4.20 nous montrent une légère baisse de la limite élastique et de la contrainte ultime en fonction de l'augmentation de la quantité de cellulose (26% et 22% respectivement). On peut expliquer ce phénomène par la présence d'une certaine compatibilité inhérente entre les fibres de cellulose qui sont hydrophiles et la matrice copolymère. Cependant, pour prouver cette hypothèse de réticulation de la cellulose dans la matrice polymérique, il faut qu'on étudie profondément la morphologie et l'interface entre les macromolécules de ces mélanges.

4.5 Composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass avec PD

4.5.1 Résultats de l'essai de traction

Les résultats de l'essai de traction pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass avec peroxyde de dicumyle sont présentés dans les tableaux 4.13 et 4.14.

Tableau 4.13 Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + 30 %SG +PD

ÉCHANTILLON	MODULUS [MPa]	σ MODULUS [MPa]	TÉNACITÉ [MPa]	σ TÉNACITÉ [MPa]	ALLONGEMENT [MM]	σ ALLONGEMENT [MM]
Matrice + 30 % SG	329,58	9,42	1,3853	0,1396	0,0424	0,00536
Matrice + 30 % SG	321,94	8,34	1,6483	0,1507	0,0481	0,00503
Matrice + 30 % SG	300,3	17,91	1,4082	0,1856	0,0564	0,0150
Matrice + 30 % SG	339,8	17,8	1,4292	0,1222	0,0464	0,00647

Pour montrer la tendance globale de l'effet du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle sur le modulus, la ténacité et l'allongement à la rupture, le tableau 4.13 a été reporté sous forme de graphique aux figures 4.22, 4.23 et 4.24.

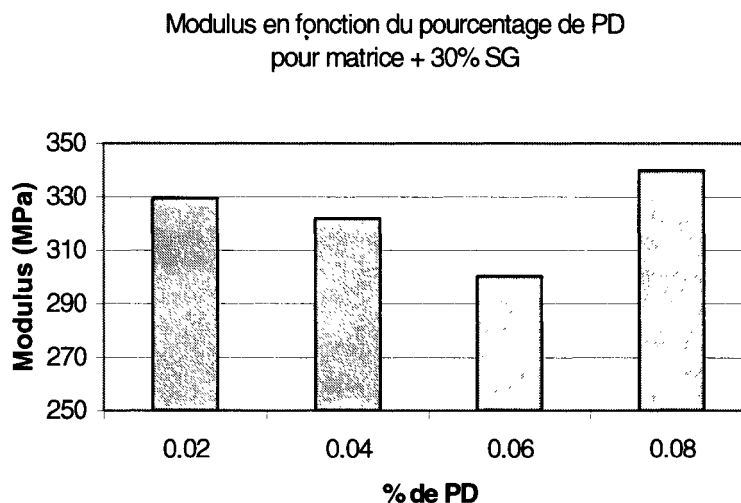


Figure 4.22 Module de Young en fonction du pourcentage en poids de peroxyde de dicumyle

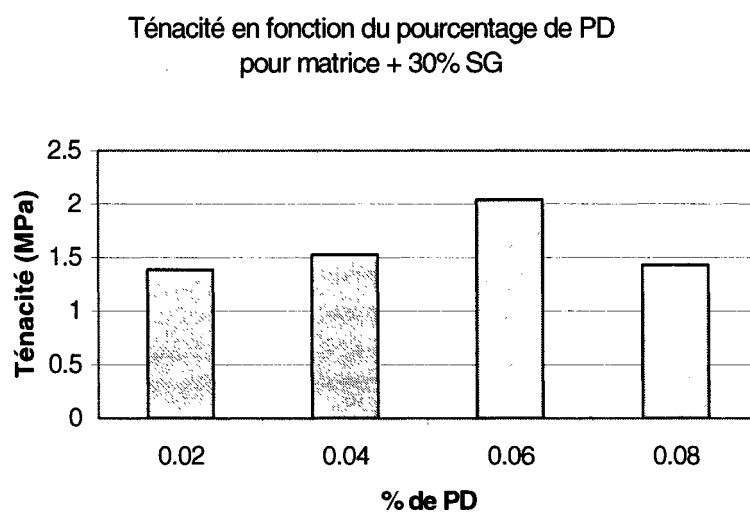


Figure 4.23 Ténacité en fonction du pourcentage en poids de PD

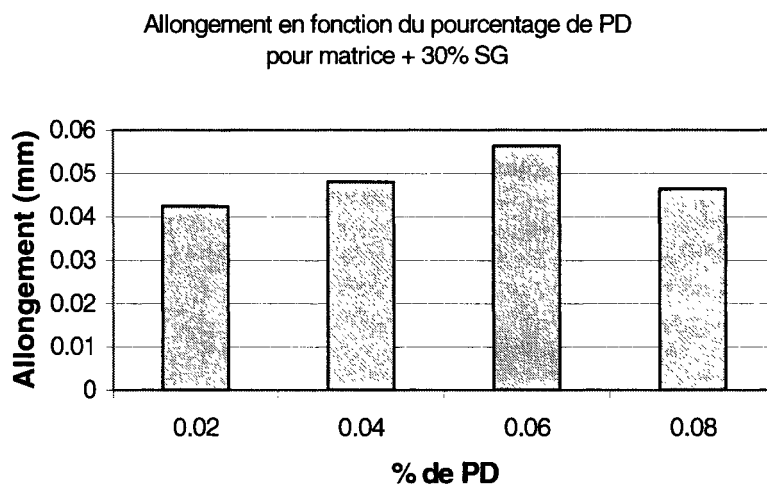


Figure 4.24 Graphe de l'allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de PD

Dans le tableau 4.14 se trouvent les résultats de limite élastique et de contrainte ultime pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass avec peroxyde de dicumyle.

Tableau 4.14 Limite élastique et contrainte ultime pour le composite matrice + 30% SG + PD

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLASTIQUE [MPa]	σ LIMITE ÉLASTIQUE [MPa]	CONTRAINTES ULTIME [MPa]	σ CONTRAINTES ULTIME [MPa]
Matrice + 30 % SG + 0.02% PD	14,12	0,9883	14,12	0,991
Matrice + 30 % SG + 0.04% PD	14,36	0,55808	14,38	0,562
Matrice + 30 % SG + 0.06% PD	14,758	0,7841	14,75	0,776
Matrice + 30 % SG + 0.08% PD	15,165	0,6735	15,16	0,678

Les valeurs du Tableau 4.14 sont mises sous forme de graphique aux Figures 4.25 et 4.26

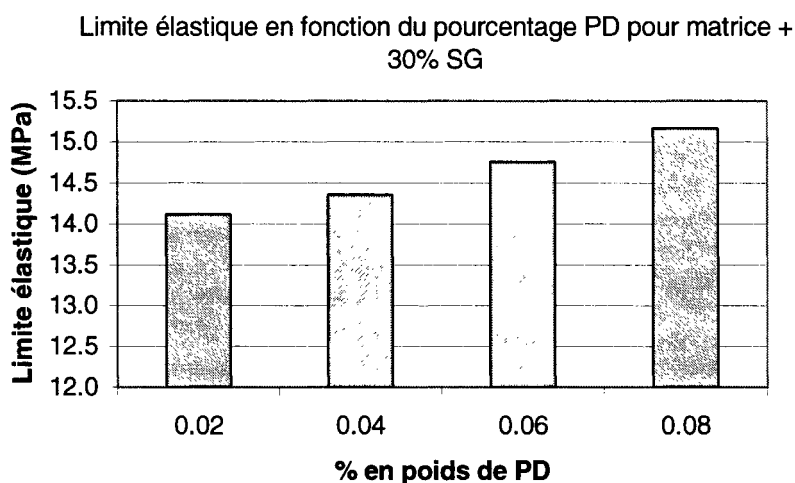


Figure 4.25 Graphe de la limite élastique en fonction du pourcentage en poids de PD

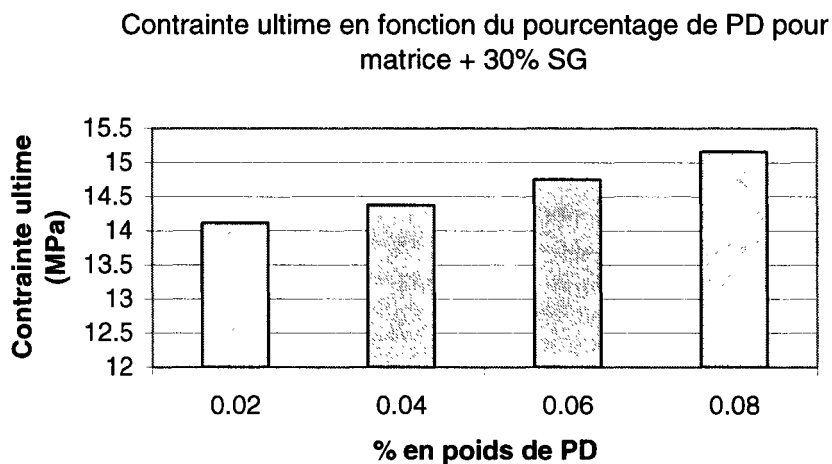


Figure 4.26 Graphe de la contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de PD

4.5.2 Résultats de l'essai d'impact

L'ensemble des résultats du test d'impact pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass avec peroxyde de dicumyle est présenté dans le tableau 4.15.

Tableau 4.15 Énergie d'impact pour le composite matrice + 30% SG + PD

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE [J/MM ²]	σ VALEUR MOYENNE [J/MM ²]
Matrice +30 % SG + 0.02 %PD	0,238	0,0117
Matrice + 30 % SG + 0.04%PD	0,338	0,013
Matrice + 30 % SG + 0.06%PD	0,3675	0,0108
Matrice + 30 % SG + 0.08%PD	0,418	0,0402

Les essais d'impact comprennent au sein de leurs calculs les erreurs expérimentales comme c'était le cas pour les tests de traction. Ces valeurs sont reportées sous forme de graphique à la figure 4.27.

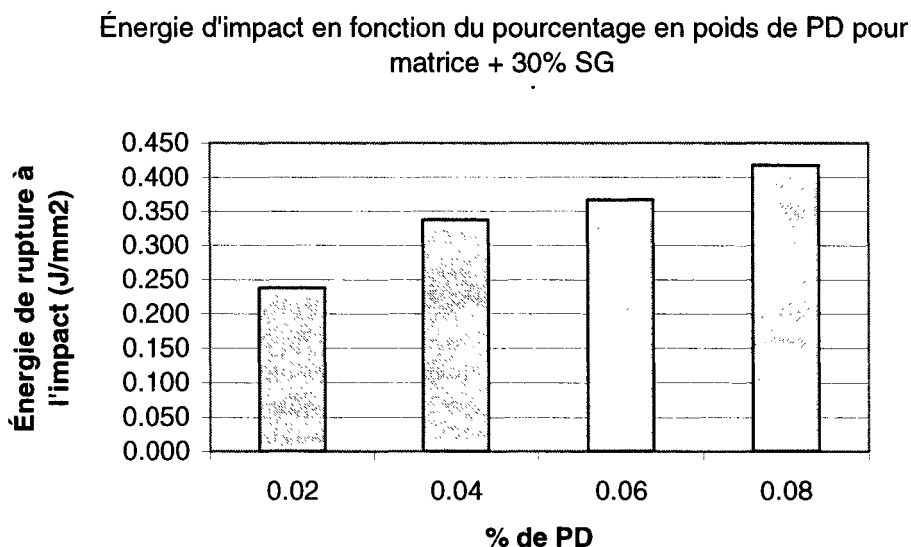


Figure 4.27 Énergie d'impact en fonction du pourcentage en poids de PD

4.5.3 Discussion des résultats

En examinant les figures 4.22, 4.23 et 4.24, il est difficile d'établir une tendance générale des propriétés selon l'augmentation de la quantité de peroxyde. On constate cependant que le module de Young rencontre une valeur minimale d'environ 300 MPa pour 0.06% de peroxyde de dicumyle après quoi elle remonte à une valeur maximale de 340 MPa pour 0.08% de peroxyde. Si on regarde l'influence du pourcentage de peroxyde sur la ténacité, on rencontre un comportement maximal pour cette propriété d'une valeur de 2.04 MPa à 0.06% de PD. La ténacité à des pourcentages de peroxyde de 0.02, 0.04 et 0.08% semble constante à une valeur d'environ 1.4 MPa. Quant à l'allongement à la rupture, elle démontre un comportement semblable à celui pour la ténacité dans la mesure où elle obtient une valeur maximale de 0.055 mm à 0.06% de PD. Toutefois, la marge d'erreur étant relativement grande pour ces valeurs, il faut se méfier de conclure des résultats trop rapidement. Les résultats obtenus pour la limite élastique, la contrainte ultime et l'énergie d'impact notent une augmentation quasi linéaire de ces propriétés en fonction de l'augmentation de PD atteignant un maximum des valeurs respectives à 0.08% de peroxyde.

4.6 Composite du LLDPE/PP renforcé de switchgrass et élastomère PBNCO, avec et sans PD

4.6.1 Résultats des essais de traction

Les résultats de l'essai de traction pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass et d'élastomère PBNCO avec peroxyde de dicumyle sont présentés dans les tableaux 4.16.a et 4.16.b.

Tableau 4.16a Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + 30 %SG + PBNCO

ÉCHANTILLON	MODULUS [MPa]	σ MODULUS [MPa]	TÉNACITÉ [MPa]	σ TÉNACITÉ [MPa]	ALLONGEMENT [mm]	σ ALLONGEMENT [mm]
Matrice + 30 % SG + 1% PBNCO	315,04	21,7	1,25	0,2046	0,0449	0,0102
Matrice + 30 % SG + 3% PBNCO	321,34	3,91	1,737	0,069	0,0467	0,00495
Matrice + 30 % SG + 5% PBNCO	304,14	23,48	1,844	0,168	0,0456	0,00440
Matrice + 30 % SG + 7% PBNCO	312,2	16,79	1,8394	0,191	0,0454	0,00311

Tableau 4.16b Modulus, ténacité et allongement à la rupture pour le composite (LLDPE/PP) + 30 %SG + 0.02% PD + PBNCO

ÉCHANTILLON	MODULUS [MPa]	σ MODULUS [MPa]	TÉNACITÉ [MPa]	σ TÉNACITÉ [MPa]	ALLONGEMENT [mm]	σ ALLONGEMENT [mm]
Matrice + 30% SG + 0.02% PD + 1% PBNCO	282,36	15,819	1,821	0,1865	0,0536	0,00920
Matrice + 30% SG + 0.02% PD + 3% PBNCO	299,26	13,52	1,8135	0,1395	0,0513	0,00885
Matrice + 30 % SG + 0.02% PD + 5% PBNCO	306,06	12,744	2,123	0,17139	0,0527	0,00364
Matrice + 30 % SG + 0.02% PD + 7% PBNCO	282,28	14,489	3,1844	0,2614	0,0612	0,00870

Pour voir la tendance globale de l'effet du pourcentage en poids de PBNCO sur le module, la ténacité et l'allongement à la rupture, le tableau 4.16 a été reporté sous forme de graphique aux figures 4.28, 4.29 et 4.30.

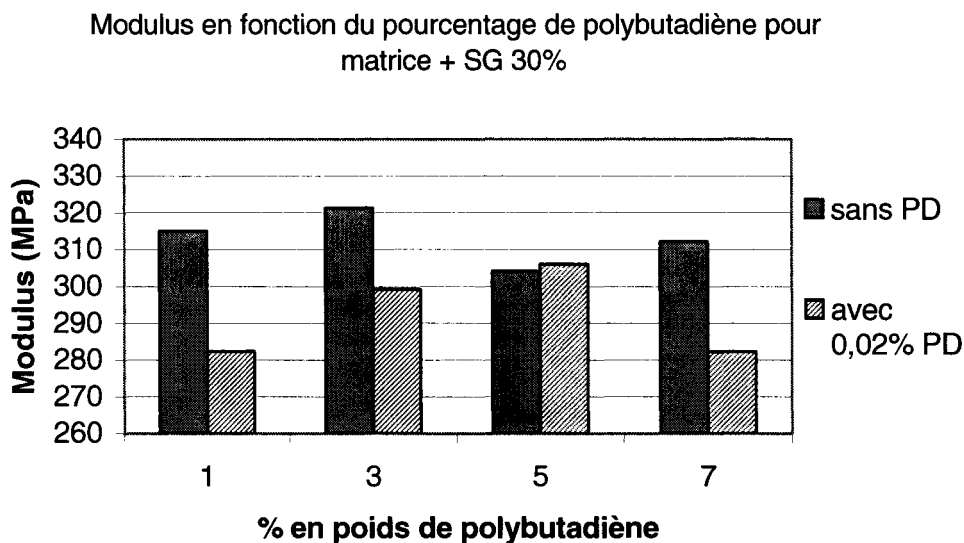


Figure 4.28 Module de Young en fonction du pourcentage en poids de PBNCO

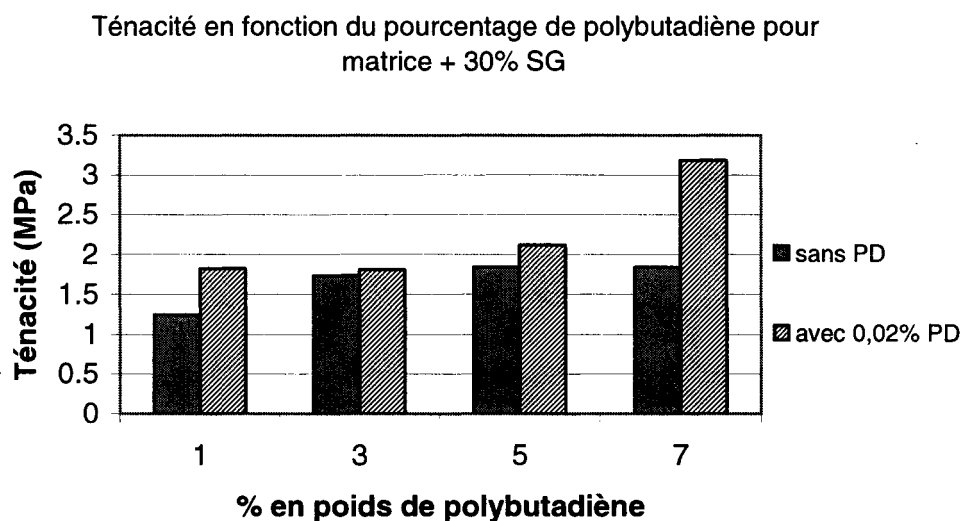


Figure 4.29 Ténacité en fonction du pourcentage en poids de PBNCO

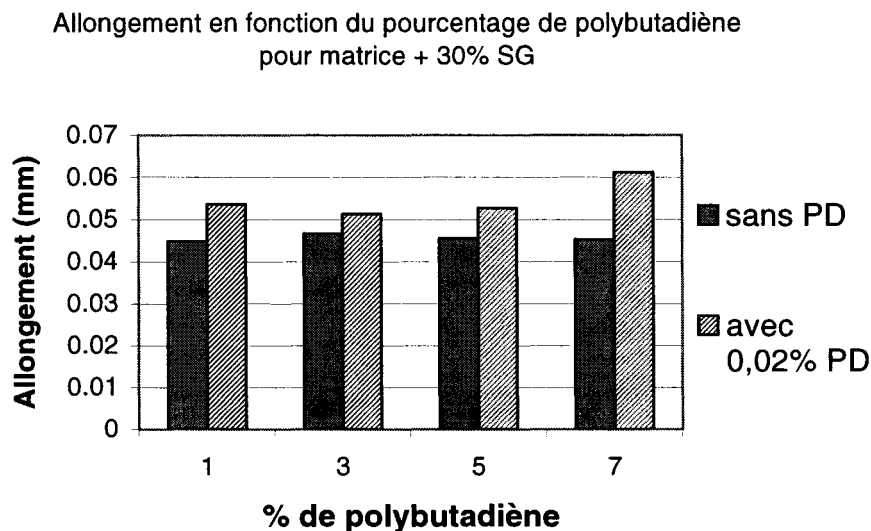


Figure 4.30 Allongement à la rupture en fonction du pourcentage en poids de PBNCO

Dans les tableaux 4.17.a et 4.17.b se trouvent les résultats de limite élastique et de contrainte ultime pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass et d'élastomère PBNCO avec peroxyde de dicumyle.

Tableau 4.17a Limite élastique et contrainte ultime pour le composite matrice + 30% SG + PBNCO

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLASTIQUE [MPA]	σ LIMITE ÉLASTIQUE [MPA]	CONTRAINTES ULTIME [MPA]	σ CONTRAINTES ULTIME [MPA]
matrice+30% SG + 1% PBNCO	15,11	1,3	15,104	1,31
matrice +30% SG + 3% PBNCO	15,868	1,175	15,87	1,186
matrice +30% SG + 5% PBNCO	17,4	0,879	17,408	0,882
matrice +30% SG + 7% PBNCO	16,168	1,211	16,266	1,333

Tableau 4.17b Limite élastique et contrainte ultime pour le composite matrice + 30% SG +0.02% PD + PBNCO

ÉCHANTILLON	LIMITE ÉLASTIQUE [MPa]	σ LIMITE ÉLASTIQUE [MPa]	CONTRAINTES ULTIME [MPa]	σ CONTRAINTES ULTIME [MPa]
Matrice + 30 % SG + 0.02%PD + 1% PBNCO	14,67	0,3948	15,2088	1,43
Matrice + 30 % SG + 0.02% PD + 3% PBNCO	15,838	0,4099	15,843	0,413
Matrice + 30 % SG + 0.02% PD + 5% PBNCO	16,34	0,73788	16,345	0,7466
Matrice + 30 % SG + 0.02% PD + 7% PBNCO	16,5188	1,078	16,64625	1,0753

Les valeurs du Tableau 4.17 sont mises sous forme de graphique aux Figures 4.31 et 4.32 pour voir la tendance de l'effet du pourcentage en poids de PBNCO sur la limite élastique et la contrainte ultime, avec et sans présence de PD.

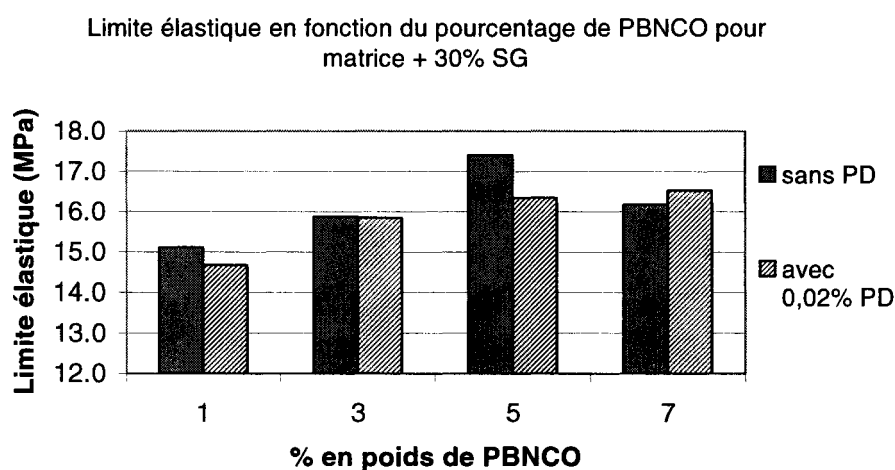


Figure 4.31 Limite élastique en fonction du pourcentage en poids de PBNCO

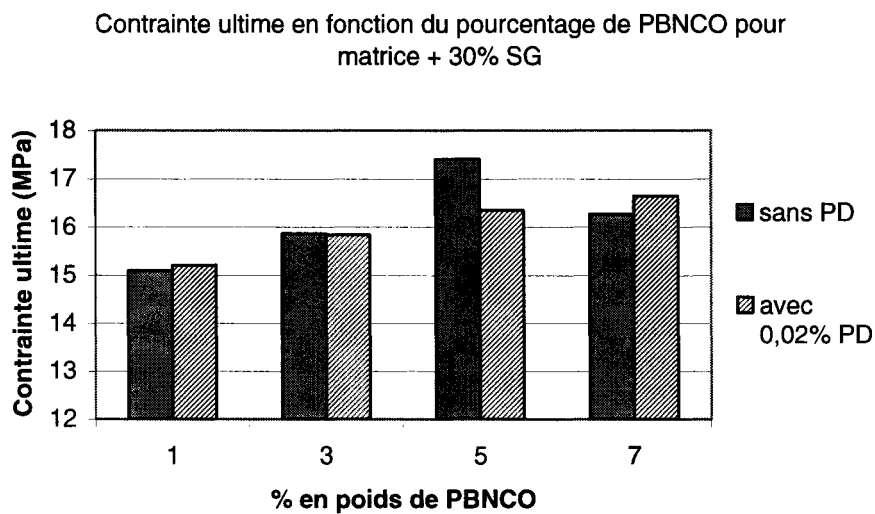


Figure 4.32 Contrainte ultime en fonction du pourcentage en poids de PBNCO

4.6.2 Résultats des essais d'impact

Tous les résultats du test d'impact pour le composite LLDPE/PP renforcé de switchgrass et d'élastomère PBNCO avec et sans peroxyde de dicumyle sont présentés dans les tableaux 4.18.a et 4.18.b.

Tableau 4.18a Énergie d'impact pour le composite matrice + 30% SG + PBNCO

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE [J/MM ²]	σ VALEUR MOYENNE [J/MM ²]
Matrice +30 % SG + 1% PBNCO	0,33	0,01095
Matrice + 30 % SG + 3% PBNCO	0,418	0,0471
Matrice + 30 % SG + 5% PBNCO	0,549	0,0285
Matrice + 30 % SG + 7% PBNCO	0,583	0,02875

Tableau 4.18b Énergie d'impact pour le composite matrice + 30% SG + 0.02% PD + PBNCO

ÉCHANTILLON	VALEUR MOYENNE [J/MM ²]	σ VALEUR MOYENNE [J/MM ²]
Matrice +30 % SG + 1% PBNCO	0,4467	0,0367
Matrice + 30 % SG + 3% PBNCO	0,5750	0,0423
Matrice + 30 % SG + 5% PBNCO	0,6375	0,0439
Matrice + 30 % SG + 7% PBNCO	0,7678	0,0549

Les essais d'impact comprennent au sein de leurs calculs les erreurs expérimentales comme c'était le cas pour les tests de traction. Ces valeurs sont reportées sous forme de graphique à la figure 4.33.

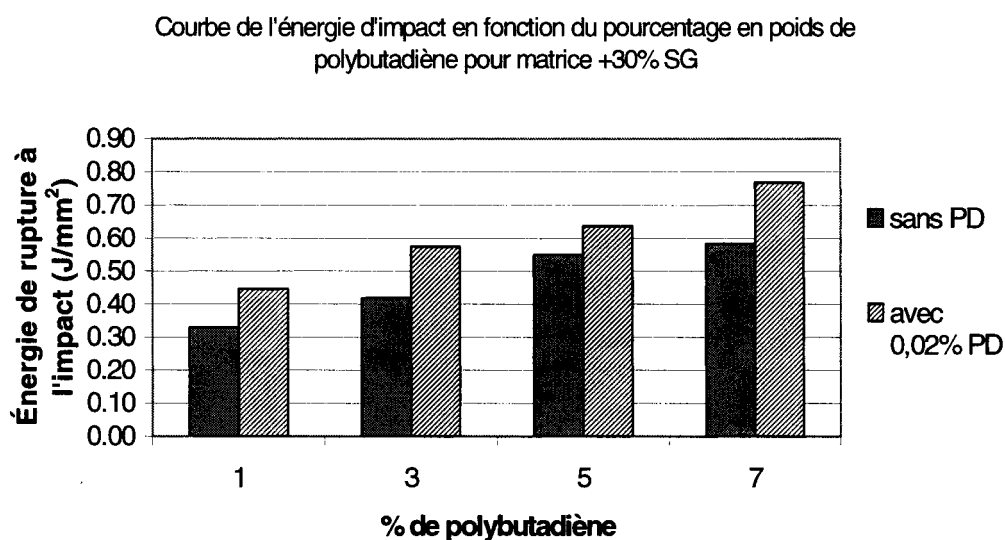


Figure 4.33 Énergie d'impact en fonction du pourcentage en poids de PBNCO

4.6.3 Discussion des résultats

En examinant la figure 4.28, on constate que l'ajout de peroxyde de dicumyle n'augmente pas particulièrement le module de Young si on compare à l'ajout de PBNCO seulement. En effet, pour trois des quatre points (1%, 3% et 7%), le modulus demeure plus élevé si on n'ajoute pas de PD dans le mélange composite et la grande marge d'erreur pour les échantillons à 5% de PBNCO empêche une conclusion certaine quant à sa validité.

Selon la figure 4.29, en ce qui a trait à la ténacité, le PD augmente légèrement sa valeur pour des pourcentages de PBNCO de 1 jusqu'à 5 % et une augmentation marquée se présente à 7% de PBNCO en présence de PD. Pour l'ajout de PBNCO seulement, la ténacité semble atteindre un plateau à 1.75 MPa à partir de 3 %.

La même tendance est maintenue pour l'allongement à la rupture à la figure 4.30 avec un plateau constant quant à l'ajout de PBNCO seulement (0.045 mm). Une légère augmentation de l'allongement ressort avec l'ajout de PD pour 1, 3, 5 % de polybutadiène et une augmentation plus prononcée pour l'ajout de 0.02% de PD à 7 % de PBNCO.

En ce qui concerne la limite élastique, la figure 4.31, et la contrainte ultime, la figure 4.32, on ne dissocie pas particulièrement de conséquence importante à la présence de PD. Ainsi, trois des quatre points (1, 3, 7 %) ont presque la même valeur qu'il y ait présence de PD ou non. À 5% de PBNCO, la large valeur de l'écart-type ne nous permet pas de confirmer grand-chose. En général cependant, on peut conclure des figures 4.31 et 4.32 que le PBNCO augmente la limite élastique et la contrainte ultime.

Pour quantifier l'influence du polybutadiène diisocyanate sur l'énergie de rupture à l'impact, on remarque sur la figure 4.33 que cette énergie croît significativement en fonction du pourcentage ajouté. De plus, l'ajout de PD donne des valeurs énergétiques nettement plus élevées si l'on compare à la présence du PBNCO seul.

4.7 Design expérimental

Les composites forment un agencement complexe d'éléments et de liaisons chimiques. Cependant, ce ne sont pas tous les éléments qui influencent les propriétés du polymère de la même façon. Par conséquent, afin de trouver quelles composantes influencent le plus ces propriétés, l'application de modèles mathématiques est très utile.

4.7.1 Modèle statistique

Dans le domaine de la recherche sur les alliages de polymères, le design expérimental statistique est très utile. En effet, ce modèle permet de diminuer le nombre d'expériences nécessaires en minimisant la variance des résultats.

Même si l'étude séparée de la variation des pourcentages de PD et de PBNCO en combinaison avec 30% de SG a été effectuée, l'étude de la variation du pourcentage de fibres de cellulose en même temps que la variation des pourcentages de PD et de PBNCO n'a pas été effectuée. Cependant, le comportement des propriétés mécaniques de la matrice de PE-PP en fonction du pourcentage en poids de SG a été étudié au chapitre 4. Une régression multiple des propriétés physiques en fonction des pourcentages en poids de SG, de PD et de PBNCO nous permettra de constater les relations entre les différentes variables indépendantes et la variable dépendante, c'est-à-dire la propriété mécanique. L'étude amorcée consistera donc en 16 expériences regroupées en quatre catégories : matrice / SG, matrice + 30 % SG / PD, matrice + 30% SG / PBNCO et matrice +30% SG + 0.02 % PD / PBNCO.

Cette régression multiple a été effectuée à l'aide d'un logiciel du nom de STATISTICA. STATISTICA est un logiciel calculant nombre de coefficients statistiques tels que l'erreur d'estimation des pentes, l'ordonnée à l'origine, l'erreur sur cette dernière, la probabilité d'erreur et le coefficient de régression R^2 . Il sera donc facile pour nous de juger, à l'aide de tous ces coefficients statistiques, de l'exactitude du modèle prévisionnel envisagé. Évidemment, STATISTICA effectue des calculs pour déterminer l'influence des variables indépendantes sur la variable dépendante.

La forme du modèle développé est la suivante :

$$Y = B_0 + B_A X_A + B_B X_B + B_C X_C \quad \text{Éq.4.1}$$

Les composantes du matériau composite et les indices de la formule ci-haut sont reliées comme suit :

A : fibres de switchgrass

B : peroxyde de dicumyle

C : polybutadiène diisocyanate

4.7.2 Validité du modèle statistique

La validité du modèle mathématique sera déterminée selon les coefficients (R^2) globaux et selon un intervalle de confiance de 95%. Afin de relier les coefficients de régression et l'intervalle de confiance, nous utiliserons une table de correspondance. Cette table fait le lien entre le coefficient de corrélation et le niveau de confiance en fonction du nombre total de variables et le nombre total d'échantillons moins 2.

$$v = n - 2 \quad \text{Éq.4.2}$$

Une attention spéciale devra être portée au coefficient p de chaque modèle. Ce coefficient p représente le pourcentage d'erreur d'estimation.

4.7.3 Variables du modèle

Les variables indépendantes sont les pourcentages massiques des différents éléments du composite. Par conséquent, les variables indépendantes seront les pourcentages en poids de SG, PD et de PBNCO alors que les variables dépendantes seront les différentes propriétés mécaniques mesurées, c'est-à-dire le module de Young, la ténacité, l'allongement à la rupture, la limite élastique, la contrainte ultime et l'énergie de rupture.

4.7.4 Plage d'étude

La plage d'étude variera pour le modèle mathématique de la même manière qu'elle a été utilisée pour toutes les expériences effectuées au cours de ce projet. Ainsi, les valeurs de SG testées seront entre 10 et 40% puisque le pourcentage en poids maximal pouvant être utilisé est 45%. Le PD pourra varier entre des valeurs de 0.02 et 0.08% parce que, au-delà de ce pourcentage, les échantillons commencent à coller sur les moules et les tôles de pressage. Le PBNCO, quant à lui, variera entre des pourcentages en poids de 1% et 7%.

4.7.5 Modèle de prédiction des propriétés

Cette section se divisera en trois parties principales : tout d'abord, nous tirerons du logiciel STATISTICA les principaux résultats du modèle mathématique prévisionnel discuté dans ce chapitre. Ensuite, nous examinerons les différents graphiques de surface obtenus à partir de ces résultats, c'est-à-dire la variation des différentes propriétés physiques du matériau en fonction des quantités de SG, de PD et de PBNCO. Finalement, nous effectuerons une discussion à propos de ces données afin de pouvoir en tirer les conclusions adéquates.

4.7.5.1 Résultats du modèle

Les résultats de la régression multiple effectuée avec STATISTICA se retrouvent au Tableau 4.19.

Tableau 4.19 Résultats de la régression multiple

	B₀	B_{SG}	B_{PD}	B_{PBNCO}	MODÈLE
Modulus	126.225	6.873	-243.949	-5.286	
R ²	-----	-----	-----	-----	0.7563
σ	-----	-----	-----	-----	22.856
p5%	-----	-----	-----	-----	Accepté
Variance significative	-----	*		*	
Ténacité	4.95	-0.124628	8.308	0.162552	
R ²	-----	-----	-----	-----	0.7697
σ	-----	-----	-----	-----	0.41809
p5%	-----	-----	-----	-----	Accepté
Variance significative	-----	*		*	
Allongement (rupture)	0.14174	-0.003158	0.064924	0.000625	
R ²	-----	-----	-----	-----	0.90146288
σ	-----	-----	-----	-----	0.00626
p5%	-----	-----	-----	-----	Accepté
Variance significative	-----	*			
Limite élastique	13.87	-0.04849	39.122	0.67022	
R ²	-----	-----	-----	-----	0.57612911
σ	-----	-----	-----	-----	1.3851
p5%	-----	-----	-----	-----	Rejeté
Variance significative	-----		*	*	
Contrainte ultime	13.16	-0.0276	41.07001	0.69354	
R ²	-----	-----	-----	-----	0.58313651
σ	-----	-----	-----	-----	1.4317
p5%	-----	-----	-----	-----	Rejeté
Variance significative	-----		*	*	
Énergie d'impact	0.607	-0.012533	2.712953	0.064781	
R ²	-----	-----	-----	-----	0.87311498
σ	-----	-----	-----	-----	0.06271
p5%	-----	-----	-----	-----	Accepté
Variance significative	-----	*	*	*	

Dans le tableau 4.19, la ligne « Variance significative » représente les résultats des calculs de STATISTICA quant à la régression multiple effectuée. Cela veut dire que le logiciel détermine si la variable indépendante (pourcentage massique de SG, PD ou PBNCO) influence de manière significative la variable dépendante (propriété

mécanique). Par conséquent, s'il y a un astérisque (*) dans la colonne d'un élément, cela signifie que la variation de cette variable a un impact sur la propriété physique étudiée. De plus, la colonne « modèle » contient les informations permettant de définir si le modèle sera valide ou non. Le coefficient de corrélation (R^2) dans cette colonne indique le niveau de précision avec lequel l'équation du modèle suit les données. L'erreur σ sur la variable dépendante, quant à elle, représente l'erreur maximale sur la propriété mécanique modélisée. La ligne $p_{5\%}$ peut contenir deux types de réponses : « Accepté » et « Rejeté ». Le premier apparaît lorsque le modèle est considéré comme étant valide et le deuxième apparaît, évidemment, lorsque le modèle mathématique n'est pas applicable. Ces informations sont calculées selon les critères de validation décrits déjà.

Le tableau 4.19 nous présente les variables qui influencent le plus les propriétés mécaniques. Par exemple, le module de Young et la ténacité sont tous deux influencés par la quantité de switchgrass et de PBNCO alors que l'allongement à la rupture l'est seulement par le pourcentage en fibres de SG. Cependant, il est intéressant de noter que l'énergie d'impact est gouvernée par les trois variables indépendantes. Toutefois, deux des modèles du tableau 4.19 ne peuvent être acceptés selon un intervalle de confiance de 95%. En effet, les modèles mathématiques prévisionnels de la limite élastique et de la contrainte ultime ne satisfont pas suffisamment les critères statistiques pour que l'on puisse prédire leur comportement en se basant sur la variation du PBNCO et du PD.

4.7.5.2 Graphiques des propriétés mécaniques

Les graphiques tirés des résultats obtenus dans le tableau 4.19 seront représentés dans cette section. Ces graphiques représentent la variation des différentes propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la variation des additifs selon les modèles mathématiques prévisionnels obtenus avec le logiciel STATISTICA. L'équation mathématique représentant la surface est aussi indiquée sur chacun de ces graphes.

Les figures 4.34 à 4.39 (voire ci dessous) représentent les courbes tridimensionnelles de la variation des différentes propriétés mécaniques en fonction du pourcentage en poids des composantes (PBNCO et PD à une quantité de SG de 30%).

Module de Young en fonction du % PD et % PBNCO pour 30%SG
 $z=324,991-4,844*x-859,469*y+0,388*x*x-60,121*x*y+12073,975*y*y$
 modulus [MPa]

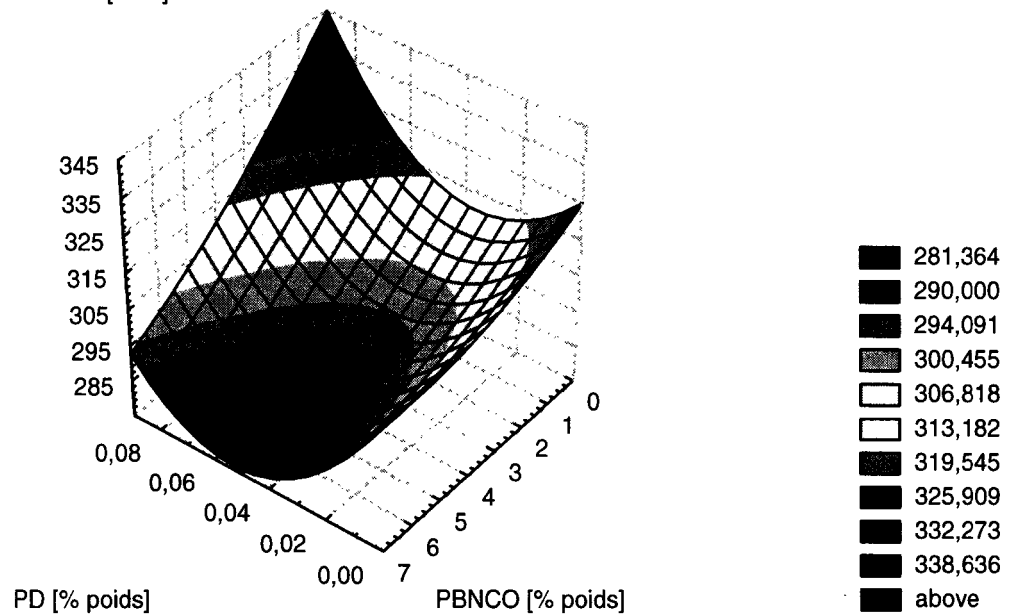


Figure 4.34 Module de Young en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG

Ténacité en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG
 $z=1,425+4,814*x-0,016*y-62,412*x*x+6,231*x*y+0,014*y*y$
 ténacité [MPa]

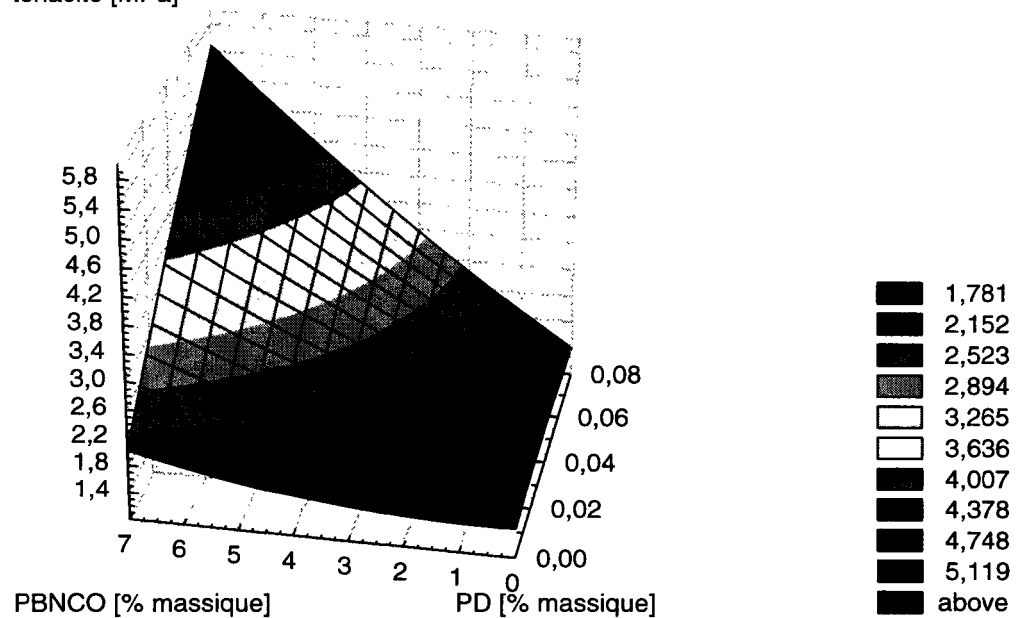


Figure 4.35 Ténacité en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG

Allongement à la rupture en fonction du %PD et %PBNCO pour 30%SG

$$z = 0,043 + 0,001 \cdot x + 0,277 \cdot y - 4,885 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,057 \cdot x \cdot y - 2,512 \cdot y^2$$

allongement [mm]

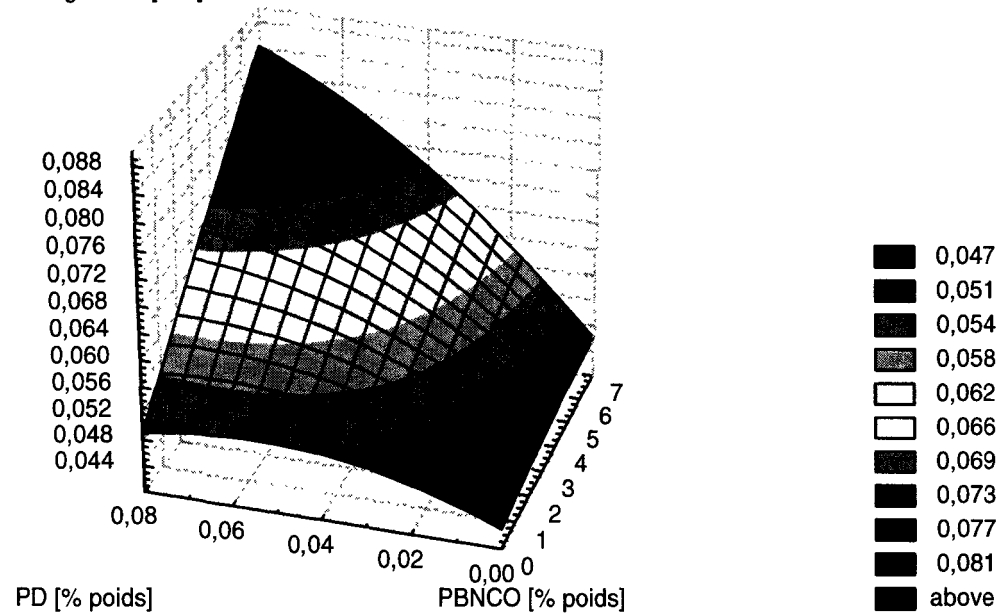


Fig.4.36 Allongement à la rupture en fonction du %PD et %PBNCO pour 30%SG

Limite élastique pour variation de PBNCO et PD pour 30 % SG

$$z = 14,211 + 0,88 \cdot x - 11,477 \cdot y - 0,077 \cdot x^2 - 0,989 \cdot x \cdot y + 306,109 \cdot y^2$$

LIM_ELAS [MPa]

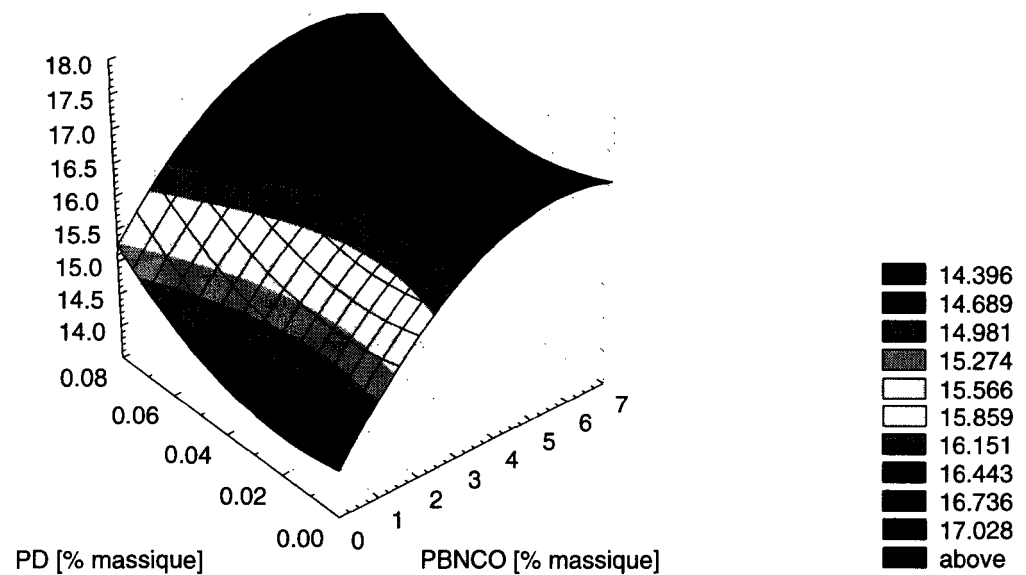


Figure 4.37 Limite d'élasticité en fonction du %PD et %PBNCO pour 30%SG

Variation de la contrainte ultime en fonction du 5 PBNCO et % PD pour 30 % SG

$$z=14.29+0.856*x-8.055*y-0.074*x*x-0.956*x*y+242.753*y*y$$

CONT_ULT [MPa]

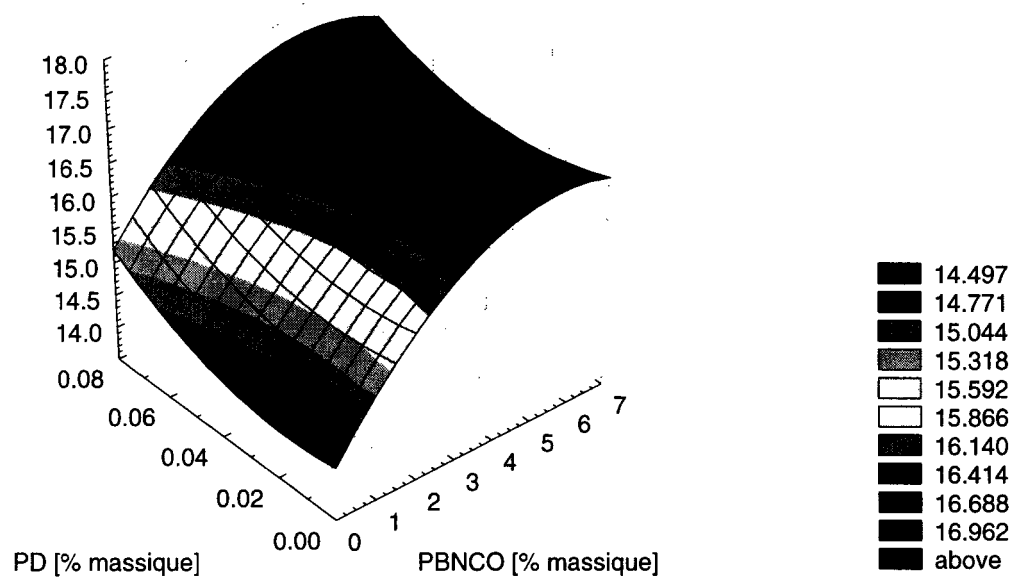


Figure 4.38 Contrainte ultime en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG

Énergie d'impact en fonction du % PD et % PBNCO avec 30% SG

$$z=0.231+0.09*x+2.838*y-0.006*x*x+0.869*x*y-6.88*y*y$$

IMPACT [J/mm²]

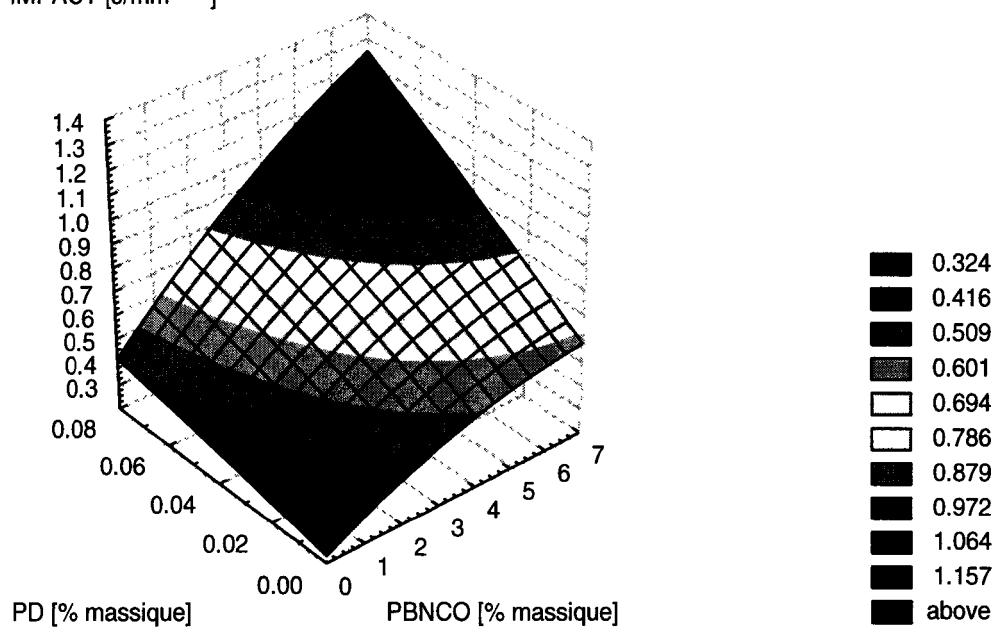


Figure 4.39 Énergie d'impact en fonction du %PD et %PBNCO pour 30% SG

4.7.5.3 Discussion des résultats

D'après le tableau 4.19, deux des modèles du tableau 4.19 ne peuvent être acceptés selon un intervalle de confiance de 95%. En effet, les modèles mathématiques prévisionnels de la limite élastique et de la contrainte ultime ne satisfont pas suffisamment les critères statistiques pour que l'on puisse prédire leur comportement en se basant sur la variation du PBNCO et du PD. Cependant, dans le cas du module, de la ténacité, de l'allongement à la rupture et de l'énergie d'impact, il est possible de prédire, selon les modèles mathématiques décrits, le comportement de ces propriétés mécaniques.

Le tableau 4.19 nous présente aussi les variables qui influencent le plus les propriétés mécaniques. Par exemple, le module de Young et la ténacité sont tous deux influencés par la quantité de switchgrass et de PBNCO alors que l'allongement à la rupture l'est seulement par le pourcentage en fibres de SG. Cependant, il est intéressant de noter que l'énergie d'impact est gouvernée par les trois variables indépendantes.

Les figures 4.34 à 4.39 représentent les courbes tridimensionnelles de la variation des différentes propriétés mécaniques en fonction du pourcentage en poids des composantes (PBNCO et PD à une quantité de SG de 30%).

En regardant la figure 4.34, on constate que le module atteint sa valeur maximale pour un pourcentage en PD maximal (0.08%) et un pourcentage en PBNCO minimal (0%). Cependant, selon l'axe des Y (l'axe du PD), la courbe effectue une parabole vers le bas et le module augmente de nouveau pour une quantité de PD moindre. C'est-à-dire que le module de Young trouve ses valeurs minimales pour des pourcentages en PD de 0.02 à 0.06%. Cela signifie que le module de Young est influencé de façon significative par la quantité de switchgrass et de PBNCO et il est beaucoup plus indépendant de la quantité de PD.

Si on examine la figure 4.35, on remarque que la ténacité augmente en fonction de la quantité d'additifs qu'on y ajoute. Pour un pourcentage en poids maximal de PD et de PBNCO (0.08% et 7% respectivement), la valeur de la ténacité est à son point optimal. Toutefois, selon notre étude précédente fait par la méthode classique, en ajoutant plus de

PBNCO on ne peut pas obtenir les meilleurs résultats, car ce polybutadiène est très visqueux, et alors difficile à bien mélanger avec d'autres composants. Cependant, il nous est porté à constater que l'influence en PD ou en PBNCO seule ne permet pas une augmentation significative de cette propriété mécanique.

La figure 4.36 concernant le comportement de l'allongement à la rupture suit la même tendance que celle encourue pour la ténacité. Cela signifie que ces deux propriétés mécaniques de composite formé sont vraiment liées ensemble. En ce fiant cette figure, on peut constater que l'allongement à la rupture de composite copolymère avec 30% de SG atteint ses valeurs optimales pour des pourcentages d'environ 0.08% PBNCO et 7% PD.

Les figures 4.37 et 4.38 paraissent semblables, alors ça signifie que la limite élastique et la contrainte ultime suivent la même tendance. En effet, on remarque une augmentation linéaire de la limite élastique et de la contrainte ultime pour une augmentation de pourcentage en poids de PBNCO en présence du PD. Cependant, les modèles mathématiques prévisionnels de la limite élastique et de la contrainte ultime ne satisfont pas suffisamment les critères statistiques pour que l'on puisse prédire leur comportement en se basant sur la variation du PBNCO et du PD. Ces deux modèles (voir le tableau 4.19 ci-dessus) ne peuvent être acceptés selon un intervalle de confiance de 95%. Bien qu'on ne peut pas avoir totalement confiance en ces deux graphiques on peut conclure que le PBNCO et le PD sont très significatifs dans l'amélioration de la limite élastique et de la contrainte ultime qu'on a prouvé par la méthode plus classique dans les paragraphes précédents.

Finalement, la figure 4.39 pour la variation de l'énergie d'impact nous indique, comme ce fut le cas pour la ténacité et l'allongement à la rupture, que la propriété mécanique augmente pour des valeurs croissantes en PD et PBNCO (0.3 J/mm^2 à 0% de PD et 0% de PBNCO et 1.4 J/mm^2 à 0.08% de PD et 7% de PBNCO). On peut par conséquent conclure que l'agent de pontage PD et l'élastomère PBNCO sont très efficaces. En effet, puisque l'énergie d'impact augmente à mesure que l'on ajoute ces additifs, cela démontre une augmentation de l'énergie de cohésion à l'intérieur du polymère.

4.8 Analyse des coûts des produits finis

Dans le chapitre de l'analyse économique sont présentés les points suivants : le coût de chacun des produits, le coût des mélanges de composite effectués au laboratoire, les modèles économiques effectués à l'aide de STATISTICA et la comparaison des prix du produit avec un autre agent de remplissage que le SG.

4.8.1 Coûts individuels des matériaux

Afin de déterminer le coût unitaire des matériaux, la manière la plus accessible et la plus « à jour » fut de consulter les sites Internet des différents fournisseurs. En effet, la plupart des compagnies fournissant les produits dont nous avons eu besoin possèdent des sites sur le World Wide Web. Tous les prix présentés ici proviennent donc de cette source électronique sauf pour le polybutadiène diisocyanate, qui nous a été envoyé par télécopieur directement du fournisseur tchèque Kaucuk. Le tableau 4.20 ci-dessous illustre donc les coûts unitaires en dollars US (datés du 28/ 05 / 2003) par gramme. Ces coûts sont des coûts de produits industriels.

Tableau 4.20 Coûts unitaires des produits

PRODUIT	\$ US /G	\$ US / TONNE MÉTRIQUE
SG	0.00014	135
PD	0.00764	7640
PBNCO	0.002	2000
PE	0.00097	970
PP	0.00098	980

4.8.2 Coûts des composites

Évidemment, le coût de la conception d'un produit est une des premières choses que l'on regarde avant de s'aventurer au sein d'un projet de production quelconque. C'est pourquoi il est essentiel de faire l'étude des coûts attribués à la fabrication du mélange des différents produits énumérés au tableau 4.21. Les coûts totaux selon les différents composites sont présentés au tableau 4.21.

Tableau 4.21 Coûts totaux des composites

ÉCHANTILLON	\$US / GRAMME	\$US / TONNE
10%SG	0,000889	889
20%SG	0,000805	805
30%SG	0,000721	721
40% SG	0,000638	638
30% SG + 0.02% PD	0,000723	723
30% SG + 0.04% PD	0,000724	724
30% SG + 0.06% PD	0,000725	725
30% SG + 0.08% PD	0,000727	727
30% SG + 1% PBNCO	0,000732	732
30% SG + 3% PBNCO	0,000752	752
30% SG + 5% PBNCO	0,000773	773
30% SG + 7% PBNCO	0,000793	793
30% SG + 0.02% PD +1% PBNCO	0,000733	733
30% SG + 0.02% PD + 3% PBNCO	0,000754	754
30% SG + 0.02% PD +5% PBNCO	0,000774	774
30% SG + 0.02% PD +7% PBNCO	0,000795	795

4.8.3 Le modèle économique

Le modèle économique est basé sur le même modèle que celui utilisé pour les propriétés mécaniques des composites polymériques, c'est-à-dire que nous utiliserons le logiciel STATISTICA pour calculer les paramètres de régression multiple au même titre que nous l'avons fait au chapitre 4.7. Nous pourrions donc exprimer le coût total du produit en fonction des pourcentages de constituants du polymère. Nous retrouvons donc de nouveau le modèle mathématique suivant :

$$Y = B_0 + B_A X_A + B_B X_B + B_C X_C \quad \text{Éq.4.3}$$

Nous utiliserons le même système de validation statistique que celui employé au chapitre 4.7. À l'aide de STATISTICA, nous obtenons donc les résultats du tableau 4.22

Tableau 4.22 Caractéristiques du modèle économique (\$ US / tonne)

	B ₀	B
Ordonnée à l'origine	972.2	-----
SG	-----	-8.36
PD	-----	66.65
PBNCO	-----	10.2781
R ²	-----	1
σ	-----	0.00264

Selon le coefficient de corrélation de ce modèle, nous pouvons accepter ce modèle avec un intervalle de confiance de 95%. En effet, le R² étant d'une valeur parfaite de 1, le modèle prévoit, on ne peut mieux les prix du matériau composite. L'erreur maximale sur le prix est d'environ 0.26 cents US. Selon l'analyse du logiciel, toutes les composantes influencent le prix total du composite. Remarquons cependant que le SG est l'élément qui influence le plus le prix du polymère et le PD est celui qui l'influence le moins. La figure 4.40 représente l'effet des deux additifs sur le prix total.

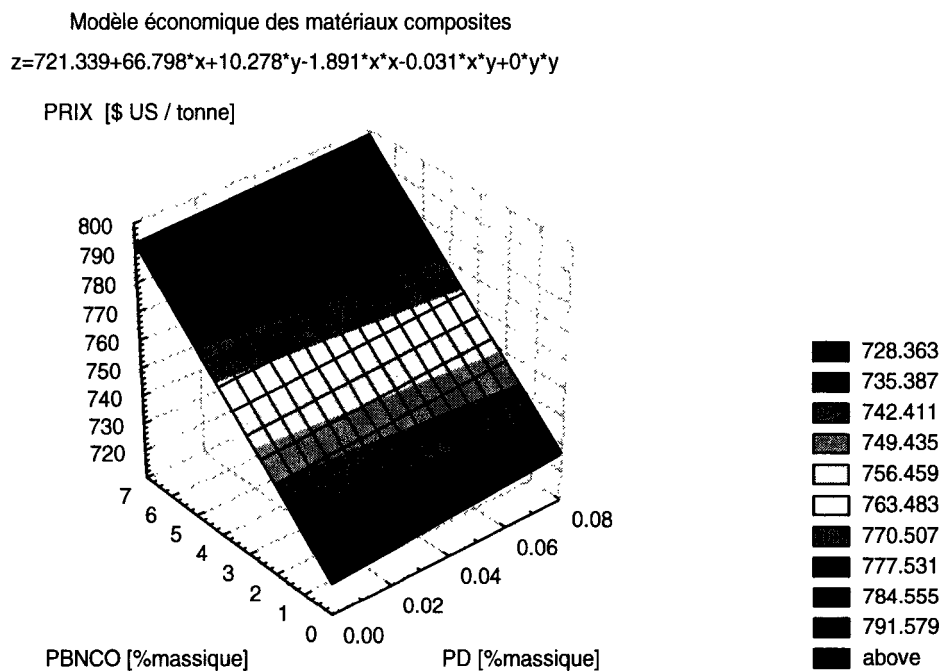


Figure 4.40 Modèle économique des composites en fonction de leur composition

4.8.4 Comparaison avec d'autres composites

Comme mentionné plus tôt, le switchgrass est une composante très peu onéreuse. On peut souligner comme point de comparaison que la fibre de verre est une autre sorte d'agent de remplissage utilisée dans certains matériaux. Par contre, son prix se trouve aux environs de 3946\$ US / tonne. Ainsi, si l'on insère 30% en poids de fibre de verre à l'intérieur de notre composite, on pourra comparer les coûts de fabrication des matériaux avec chacun de ces agents (Tableau 4.23)

Tableau 4.23 Comparaison entre différents composites

COMPOSITE	\$ US / G	\$US / TONNE
LLDPE + PP (80% -20%)	0.00097	970
LLDPE + PP (80% -20%) + 30% SG	0.00072	720
LLDPE + PP (80% -20%) + 30% Fibre de verre	0.00186	1860
LLDPE/PP + 30% SG + 0.02% PD +7% PBNCO	0.00079	790

La figure 4.41 évalue la différence, sous forme d'histogramme, entre les prix de revient de ces quatre composites :

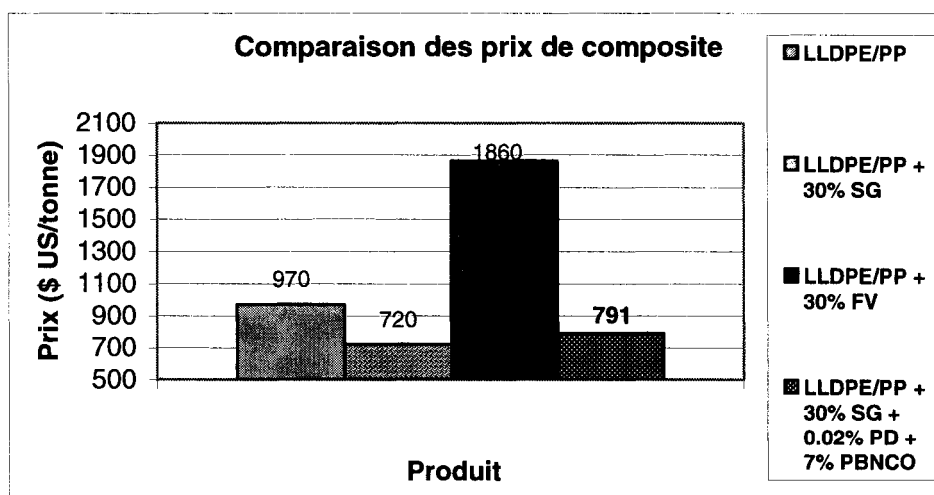


Figure 4.41 Comparaison des prix des composites

On peut donc remarquer, en se fiant à la figure 4.41, que l'utilisation du SG est justifiable par rapport à la fibre de verre de même que par rapport à la matrice seule. Ce mélange coûte aux alentours de 790 \$ US par tonne métrique, donc on peut constater une économie d'environ 180 \$US par tonne sur le prix de la matrice vierge. Si on compare avec une autre sorte d'agent de remplissage utilisé, la fibre de verre, on remarque que notre composite est beaucoup plus avantageux, car il est plus que deux fois moins cher.

Chapitre 5 – Conclusions

Les analyses que nous avons réalisées nous mènent à une conclusion assez intéressante. Nos objectifs de caractérisation des composites avec du renfort (switchgrass), du peroxyde de dicumyle et du polybutadiène diisocyanate ont été atteints. En effet, nous avons mesuré et quantifié l'influence de ces différents éléments sur les propriétés mécaniques des composites ainsi formés.

Premièrement, dans nos composites on a remarqué des problèmes d'interface entre la matrice et le renfort qui étaient provoqués par l'incompatibilité des composants. Même si notre panacée érigé augmente significativement le module de Young mais en même temps il diminue drastiquement d'autres propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture, la ténacité et la contrainte ultime. Pour cette raison, on a utilisé les agents des couplages : le peroxyde de dicumyle et le polybutadiène diisocyanate où on a trouvé les deux efficaces. Par la suite, on a observé une grande influence des composantes sur les propriétés mécaniques. Il est probable que des réactions se reproduisent entre les composants, car la contrainte au seuil d'écoulement augmente avec la concentration de polybutadiène et de peroxyde de dicumyle.

Deuxièmement, notre élastomère, le polybutadiène diisocyanate se comporte comme un agent de couplage performant. S'il s'agit de peroxyde de dicumyle, on a observé qu'il existe une concentration critique (0,06%) du peroxyde de dicumyle où la cellulose (SG) n'est plus accessible. Par contre, en ajoutant même la plus petite quantité du peroxyde dicumyle, on a réussi à récupérer nos propriétés mécaniques sauf la ténacité.

Cependant, en comparaison des deux matrices qu'on a utilisées, la matrice LLDPE et la matrice copolymère (80% LLDPE et 20% PP), il faut signaler que la meilleure performance des propriétés de traction assure la matrice de copolymère. On a enregistré une augmentation significative de l'énergie de traction (ténacité). Des plus, le copolymère (LLDPE + PP) procure une meilleure énergie d'impact à comparer aux composites à base de LLDPE.

Économiquement, les composites à différents pourcentages d'éléments (PBNCO, PD) ne varient pas énormément. En effet, un prix moyen de 0.12 \$ US par gramme de composite donne une idée globale de l'investissement pour cette étude.

De plus, ce travail a permis de déterminer le composite optimal, c'est-à-dire celui qui offre les meilleures propriétés pour le plus faible coût de revient. Dans notre cas, puisque chacun des composites revient à un prix relativement semblable, le meilleur choix consiste en celui qui possède les meilleures propriétés mécaniques, alors le mélange suivant : (80% LLDPE et 20% PP), 30% SG, 0.02% PD et 7% PBNCO. Ce mélange coûte aux alentours de 790 \$ US par tonne métrique, donc on peut constater une économie d'environ 180 \$US par tonne sur le prix de la matrice vierge.

Finalement, il faut constater que les matériaux polymères hétérogènes permettent d'obtenir non seulement des propriétés améliorées par rapport aux polymères purs, mais aussi de faire apparaître de nouvelles propriétés qu'aucun des composants ne possède. Toutefois, il est essentiel d'étudier la morphologie de ces matériaux, pour une meilleure compréhension des propriétés et une valorisation plus efficace des applications. Alors, on recommande d'étudier la morphologie de ces composites pour mieux caractériser ce type de mélange et afin de pousser l'étude plus loin.

Bibliographie

1. Jandura, P., Kokta, B.V. and Riedl, B., "*Cellulose Fibers/Polyethylene Hybrid Composites: Effect of Long Chain Organic Acid Cellulose Esters and Organic Peroxide on Rheology and Tensile Properties*", Journal of Reinforced Plastics and Composites, 20 (8): 697-717, 2001
2. Chodak, I., Nogellova, Z. and Kokta, B.V., "*The Effect of Crosslinking on Mechanical Properties of LDPE Filled with Organic Fillers*", Macromol. Symp. 129, 151-161 (April 1998)
3. Kwasniakova, K., Kokta, B.V., "*Development of Cellulose - Polymer Composites: Treated Fibers*" - Pilot Plant Results, Domtar Innovation Center, Senneville, (Nov.8, 1996)
4. Nogellova, Z., Kokta, B.V. and Chodak, I., "*Composite LDPE/Wood Flour Crosslinked by Peroxide*", Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry, Vol. A35, 7&8, 1069-1077 (1998)
5. Loranger, E., "*Composites de LLDPE et Switchgrass - l'Effet du Polybutadiène Diisocyanate et du Peroxyde de Dicumyle*", Projet de fin d'étude, Département de génie chimique, UQTR (avril 1999)
6. Dundar, E., "*Étude de l'influence du Peroxyde de Dicumyle et du Polybutadiène Diisocyanate sur les Composites Polypropylène/Polyéthylène en Présence de Switchgrass*", Projet de fin d'étude, Département de génie chimique, UQTR (mai 2000)
7. Bucovarova, S., "*Mechanical Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Switchgrass*", Projet de fin d'étude, Département de génie chimique, UQTR (2002)

8. Dalvag, H., Klason, C., Stromvall, H.E., *"The Efficiency of Cellulosic Filler in Common Thermoplastics. Part II. Filling with Processing Aids and Coupling Agents"*, Interm. J. Polymeric. Mater., 11 p. 9-38 (1985)
9. Cousin, P., Bataille, P., Shreiber, H.P., Sapieha, S., *"Cellulose Induced Crosslinking of Polyethylene"*, J. Appl. Polym. Sci., 37 p. 3057-3060 (1989)
10. Sapieha, S. Allard, P. et Zang Y.H., *"Dicumyl Peroxide Modified Cellulose/PELBD Composites"*, J. Appl. Polym. Sci. 41 p. 2029-2048 (1990)
11. Maldas, D. et Kokta, B.V., *"Influence of Organic Peroxide on the Performance of Maleic Anhydride Coated Cellulose Fiber-Filled Thermoplastic Composites"*, Polym. J., 23 (10) p. 1163-1171 (1991)
12. Wu, J., Yu, D., Chang, C.M., Kim, J., Mai, Y.W., *"Effect of Fiber Pre-treatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites"*, J. Appl. Polym. Sci., 76, p. 1000-1010 (2000)
13. Silva De Araujo, M., *"Études de la Modification de la Ténacité de Composites Thermoplastiques de Cellulose et la Polybutadiène"*, Thèse de doctorat, UQTR (2001)
14. Correia, F., Roy, D. N., et Goel, K., *"Pulping of Canadian industrial hemp"*, Pulp and Paper Canada, 99(9) p. T303-306 (1998)
15. Kokta, B.V. et Ahmed, A., *"Explosion Pulping (SEP) of Bagasse, Flax and Kenaf: Comparison with Conventional Processes"*, IPPTA 3(2) p.1-11 (1991)
16. Girouard, P. et Samson, R., *"The Potential Role of Perennial Grasses in the Pulp and Paper Industry"* 84th Annual Meeting, Technical Section CPPA, p. B105-108 (1998)
17. Girouard, P., Henning, J. C. et Samson, R., *"Economic Assessment of Short-Rotation Forestry and Switchgrass Plantations for Energy Production in Central Canada"*, Proceedings of the Canadian Energy Plantation Workshop, Natural Resources Canada p.11-16 (1995)

18. Goel, K., Eisner, R., Sherson, G., Radiotis, T. et Li, J., "*Switchgrass: a Potential Pulp Fibre Source*", 84th Annual meeting, Technical section CPPA, p. B109-114 (1998)
19. Radiotis, T., Li, J., Goel, K. et Eisner, R., "*Fibre Characteristics, Pulpability and Bleachability Studies of Switchgras*", TAPPI Pulping Conference, TAPPI PRESS, p.371-376 (1996)
20. Sarko, A., "*Crystalline Polymorphs of Cellulose: Prediction of Structure and Properties*", J. Appl. Polym. Symp., 28, p.729-742 (1976)
21. Hon, David N.-S. et Nobuo Shiraishi. *Wood and cellulosic chemistry*, New York: Marcel Decker, Inc., (1991)
22. Mark H.F., Bikales N. M., Overberger C.G., Menges G., Kroschwitz J.I.,(Eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Willey & Sons, Vol. 6, p. 385-386 (1985)
23. Maldas, D. et Kokta B.V., "*Effect of Filler Treatment on Mechanical Properties of Polypropylene, Wood Fiber Composites*", Macromol. Chem. Macromol. Symp.,1989
24. Saunders, K.J., *Organic Polymer Chemistry (second edition)*, Chapman and Hall, New-York, 1988, 502 pages
25. Odian, George, *Principles of Polymerization, 3rd ed.*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
26. Université Laval. Bibliothèque. Site de la Bibliothèque de l'Université Laval, [En ligne]. <http://www.bibl.ulaval.ca/doelec/doelec29.html> (Page consultée le 10 Mars 2003)

